

Série A, N° 2023

N° d'ordre :

2890

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond GRILLOT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMPLEXES ACÉTIQUES DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 avril 1943 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL, *Président.*

E. DARMOIS
PRÉVOST } *Examineurs.*

Série A, N° 2023

N° d'ordre :

2890

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond GRILLOT

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COMPLEXES ACÉTIQUES DU PLOMB.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 avril 1943 devant la Commission d'examen.

MM. PASCAL, *Président.*

E. DARMOIS
PRÉVOST } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires. M. MOLLIARD.

M. Ch. MAURAIN.

Doyen M. P. MONTEL, Professeur, Théorie des fonctions.

Professeurs honoraires	{	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPIQUE.	RABAUD	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ. . . T	Zoologie.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	CHAZY T	Mécanique analytique.
G. JULIA. T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GAULT	Chimie (P. C. B.)
C. MAUGUIN . . . T	Minéralogie.	CROZE T	Physique théorique et Physique céleste.
A. DENJOY T	Géométrie supérie.	DUPONT T	Théories chimiques.
L. LUTAUD T	Géographie physique et Géologie dynamique.	VALIRON T	Calcul différentiel et intégral.
G. BRUHAT T	Physique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
E. DARMOIS. . . . T	Enseignement de Physique.	MILLOT	Biologie animale (P. C. B.).
A. DEBIERNE . . . T	Physique générale et Radio-activité.	F. PERRIN	Théories physiques.
L. DUNOYER T	Chimie physique.	VAVON. T	Analyse et mesures chimiques.
M. JAVILLIER. . . . T	Chimie biologique.	G. DARMOIS. . . . T	Mathématiques générales.
Henri VILLAT . . . T	Mécanique des fluides et applications.	CHATTON T	Biologie maritime.
Ch. JACOB T	Géologie.	AUBEL	Chimie biologique.
P. PASCAL. T	Chimie générale.	J. BOURCART . . .	Géographie physique et Géologie dynamique.
M. FRÉCHET. . . . T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.	Mme JOLIOT-CURIE.	Physique générale et Radio-activité.
E. ESCLANGON. T	Astronomie.	PLANTEFOL. . . .	Biologie végétale (P. C. B.).
H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.	CABANNES. T	Recherches physiques.
FOCH. T	Mécanique expérimentale des fluides.	GRASSÉ. T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
PAUTHENIER . . . T	Électro technique générale.	PRÉVOST	Chimie organique.
De BROGLIE. . . . T	Théories physiques.	BOULIGAND	Mathématiques.
CHRÉTIEN	Optique appliquée.	CHAUDRON	Chimie (P. C. B.).
PRENANT. T	Anatomie et Histologie comparées.	WYART	Minéralogie.
VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.	TEISSIER.	Zoologie.
COMBES T	Physiologie végétale.	MANGENOT	Biologie végétale. (P. C. B.).
GARNIER T	Application de l'analyse à la géométrie.	P. AUGER.	Physique.
PÉRÈS. T	Mécanique rationnelle.	MONNIER	Physiologie générale.
HACKSPILL T	Chimie minérale.	PIVETEAU.	Géologie.
TOUSSAINT.	Technique Aéronautique.	ROCARD	Physique.
M. CURIE. T	Physique (P. C. B.)	H. CARTAN.	Calcul différentiel.
		SCHAEFFER. T	Physiologie générale.
		LAFFITTE	Chimie (P. C. B.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire. D. TOMBECK.



A MA MÈRE

Le présent travail a été réalisé au Conservatoire National des Arts et Métiers, dans le Laboratoire de Chimie Générale de M. le Professeur DUBRISAY.

Je prie M. Dubrisay de bien vouloir trouver ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour ses bienveillants encouragements, qui m'ont permis de mener à bien mes recherches.

Je remercie également M. Saint-Maxen, Chef de travaux, qui m'a toujours témoigné beaucoup d'amitié et m'a guidé si efficacement, et lui exprime l'assurance de toute ma reconnaissance.

Enfin, j'exprime ma déferente gratitude à M. Ragey, Directeur du Conservatoire National des Arts et Métiers, ainsi qu'à MM. les Présidents et à MM. les Membres des Conseils de cet Établissement, pour l'aide qu'ils ont bien voulu m'accorder dans l'accomplissement de ce travail.

Paris, 1943.

INTRODUCTION

Après WERNER (1), on a généralement admis l'existence de deux sortes de liaisons entre atomes : celles dues à des forces d'attraction électrostatiques entre ions de signes contraires, et celles beaucoup plus solides que l'on attribue à des forces de covalence. La première sorte serait due à la migration d'un électron d'un atome sur un autre (liaison hétéropolaire), la seconde à la mise en commun de paires d'électrons, ceux-ci étant fournis soit par un seul atome (liaison semi-polaire), soit par chacun des deux atomes (liaison homéopolaire).

Cette distinction paraît bien tranchée lorsque l'on compare la cohésion de molécules salines simples à celle de molécules non ionisables. Mais il faut bien reconnaître qu'elle l'est beaucoup moins dans toute une série de composés intermédiaires : sels doubles, complexes imparfaits. L'existence de ces divers termes transitoires nécessite une conception unique de toutes les espèces de liaisons. Selon Ch. PRÉVOST (2), elles résideraient toujours dans le partage d'électrons entre deux atomes, et la plus ou moins grande stabilité de l'édifice moléculaire tiendrait à la répartition de tous ses électrons. La molécule serait stable lorsque les doublets de chacune des couches électroniques occuperaient tous les sommets d'un polyèdre régulier (*), le plus souvent un tétraèdre ou un octaèdre. Pour toute disposition qui s'éloignerait de cette configuration, le composé serait facilement dissociable en ions.

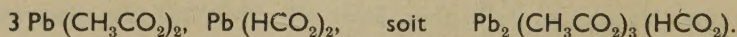
Les propriétés des complexes imparfaits nous ont paru intéressantes du fait que la sphère de coordination externe de l'atome métallique n'est que partiellement satisfaite. Or les métaux qui ont tendance à former des complexes parfaits ont une faible électro-affinité et un petit volume atomique. En vue d'obtenir des complexes imparfaits, nous avons choisi le plomb, élément pour lequel ces deux grandeurs possèdent des valeurs moyennes. Mais le plomb a également retenu notre attention en raison de sa tétracoordination qui l'apparente au carbone. Son analogie avec cet

(*) La couche K ne peut toutefois comporter qu'un seul doublet.

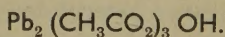
élément se manifeste d'ailleurs par la formation de chaînes de deux, trois ou quatre atomes de plomb, principalement en présence de radicaux organiques.

Parmi les composés du plomb formant des molécules complexes se distinguent les sels des acides organiques et, plus spécialement, les dérivés de l'acétate de plomb. Ce dernier se comporte lui-même en solution aqueuse comme un mélange de complexes. Un premier indice de ce phénomène est fourni par sa solubilité, qui est de beaucoup supérieure à celle que l'on pourrait prévoir en raison de la classification analytique de l'ion plomb. D'autre part, les mesures électroconductimétriques de BLOMBERG (3) ont prouvé qu'en solution normale la dissociation ionique n'affecte que quelques molécules sur mille, tandis que l'hydrolyse est insignifiante. Le coefficient isotonique déterminé par le même auteur à l'aide de la cryométrie est de 1,05, alors que la dissociation complète conduirait à la valeur 3. Enfin, des mesures de mobilité d'ions manifestent l'existence d'ions comportant deux ou plusieurs atomes de plomb.

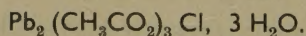
D'autres travaux témoignent en faveur d'associations entre molécules d'acétate de plomb, éventuellement aussi avec les molécules d'autres sels. C'est à l'occasion d'un accident survenu dans la préparation industrielle de l'acétate de plomb que PLOEHL (4) décrit un acéto-formiate de plomb cristallisé de formule :



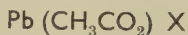
Cette possibilité de substituer un quart de l'acide acétique de l'acétate de plomb par de l'acide formique implique la présence, dans la molécule, d'un nombre de radicaux acétique multiple de quatre. Le même auteur fournit une confirmation de ce fait en préparant par alcoolyse de l'acétate neutre un acétate basique de plomb caractérisé par son extrême solubilité dans l'eau et de formule :



De ces deux composés, nous pouvons rapprocher un acéto-chlorure de plomb que CARIUS (5) fit cristalliser en laissant refroidir une solution saturée à chaud à la fois d'acétate de plomb et de chlorure de plomb. Ce savant lui assigna la composition répondant à la formule :

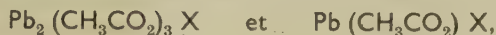


Dans le même mémoire, CARIUS présenta d'autres acéto-halogénures de plomb de formule générale :



(en représentant par X un atome de chlore, de brome ou d'iode), préparés à partir d'acétate de plomb anhydre et d'un halogénure d'alcoyl, en tube scellé à 220 degrés.

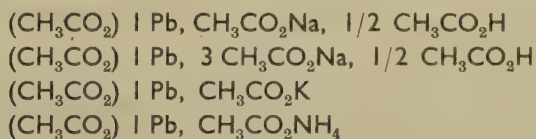
C'est à la formation d'un sel de l'un ou de l'autre de ces deux types :



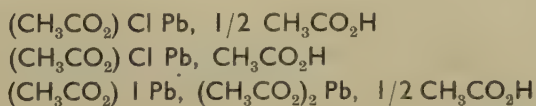
que l'on attribua par la suite la plus grande solubilité des halogénures de plomb dans les solutions aqueuses d'acétates alcalins ou d'acétate de plomb, fait bien connu des analystes. En effet TOMASSI (6), à partir d'une solution aqueuse d'iodure de plomb dans l'acétate de potassium, parvint à isoler un sel de formule :



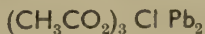
WHITE (7 et 8) identifia des composés similaires, les uns :



extraits de solutions aqueuses ; d'autres :



de l'acide acétique glacial, additionné, pour le dernier, d'éthanol anhydre. En outre, WHITE (8) retrouva l'acéto-chlorure de plomb



de CARIUS (5) sans pouvoir préciser la quantité d'eau ou d'acide acétique de cristallisation.

Plus récemment, WEINLAND (9) et ses collaborateurs : STROH (10 et 11), PAUL (12), BAIER (13), utilisèrent la systématique de WERNER pour rendre compte de la formule de constitution de nouveaux sels de

plomb qu'ils isolèrent. Leurs composés acétiques se ramenaient à quatre types :

1^o Les sels du cation diplombo-diacétique : $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{+-}$: bromate (14), perchlorate, dithionate et picrate ;

2^o Les sels du cation diplombo-triacétique : $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^+$: perchlorate et nitrate ;

3^o Le nitrate du cation triplombo-tétracétique : $[\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]^{++}$;

4^o Le nitrate du cation triplombo-diacétique : $[\text{Pb}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{+++}$.

Quant à leurs complexes oxaliques, ils dérivait des cations diplombo-oxalique : $[\text{Pb}_2(\text{CO}_2\text{CO}_2)]^{++}$ et tétraplombo-trioxalique $[\text{Pb}_4(\text{CO}_2\text{CO}_2)_3]^{++}$ à rapprocher des deux premiers types acétiques.

La constitution des complexes acétiques du plomb est, malgré tout, loin d'être élucidée. Nous nous proposons, par une étude systématique des acéto-halogénures de plomb, d'apporter quelques éléments à la connaissance de cette question. Tel est l'objet de la première partie de notre travail.

L'influence des divers substituants sur les propriétés du radical acétique doit nécessairement se répercuter sur la stabilité des ions complexes correspondants. Dans notre deuxième partie, nous avons, à titre d'exemple, étudié le cas des combinaisons chloracétiques.

Nous nous sommes ensuite efforcés, dans une troisième partie, de rechercher les moyens d'aboutir à des complexes coordinativement saturés, en vue de parfaire la dissimulation du plomb. Nous y sommes parvenus par l'action de l'éthylènediamine sur plusieurs composés dérivant de l'acétate de plomb.

Enfin, dans la quatrième partie, nous nous sommes proposé d'établir les formules de constitution des complexes acétiques du plomb, en utilisant les représentations de la nouvelle théorie électronique des liaisons interatomiques.

PREMIÈRE PARTIE

Étude des acéto-halogénures de plomb.

CHAPITRE I

ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB (15)

PARAGRAPHE I

SOLUBILITÉ DANS L'EAU DES MÉLANGES DE CHLORURE ET D'ACÉTATE DE PLOMB

EXISTENCE D'UN ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

Le plomb se classe analytiquement parmi les métaux à chlorure « insoluble ». Mais la nature du milieu solvant, la présence d'autres sels affecte d'une manière considérable cette « insolubilité ». Nous nous proposons d'étudier tout d'abord la quantité de chlorure de plomb qui demeure en solution en présence d'acétate de plomb.

Nous avons opéré avec des mélanges en toutes proportions de chlorure de plomb et d'acétate de plomb cristallisés, la composition de ces mélanges étant exprimée par le pourcentage moléculaire des deux sels. Dans chaque série d'expériences, nous avons mis en œuvre le même nombre d'atomes-grammes de plomb et une masse d'eau constante (100 grammes), compte tenu de l'eau de cristallisation de l'acétate de plomb qui se dissout.

La confection des liqueurs exige quelques précautions afin d'éviter qu'il ne se forme de l'hydrocérusite : utiliser de l'eau distillée rigoureusement exempte de gaz carbonique et en verser le volume nécessaire à l'abri de l'atmosphère dans des flacons contenant les mélanges, hermétiquement bouchés aussitôt après. Ceux-ci sont ensuite maintenus quelques heures à 80 degrés, puis refroidis lentement et introduits

finalement dans un thermostat à 20 degrés. Selon la méthode classique, le chlore dissous a été dosé gravimétriquement, à l'état de chlorure d'argent.

Le mode opératoire que nous venons de décrire conduit à un état d'équilibre. Nous nous en sommes assurés pour quinze essais différents en agitant mécaniquement, à 20 degrés, une série de flacons contenant des mélanges identiques. La masse de chlorure de plomb qui entre en solution augmente avec le temps, jusqu'à atteindre une valeur limite identique à celle obtenue par la première méthode.

Exemple : Mélange initial contenant moléculairement 30 de chlorure de plomb pour 70 d'acétate de plomb. Nombre de milliatomes-grammes de plomb total : 79,2; eau : 100 grammes.

Temps	10 h.	20 h.	40 h.	60 h.	80 h.	100 h.	et plus.
Chlore dissous.....	11,5	14,3	16,1	17,9	19,7	21,3	
(en milliatomes-grammes).							

Valeur obtenue par la première méthode : 21,4.

Les résultats des dosages du chlore dans les systèmes en équilibre sont représentés par le diagramme 1. Nous y avons porté en abscisses la composition moléculaire du mélange solide initial et en ordonnées le nombre de milliatomes-grammes de chlore dissous.

Les courbes 1, 2 et 3 se rapportent respectivement à des mélanges où le nombre de milliatomes-grammes de plomb total est de 26,4, 52,8 et 79,2. Elles comportent chacune deux branches ; l'une ascendante, qui part évidemment de l'origine, l'autre descendante, qui aboutit à un point d'ordonnée 6,02, conforme à la solubilité à 20 degrés du chlorure de plomb dans l'eau pure (0,834 gramme). Leurs intersections ont pour coordonnées :

	Abscisse.	Ordonnée.
	—	—
Courbe 1	42 p. 100	10,6
Courbe 2	44 —	14,5
Courbe 3	30 —	21,4

La quantité maximum de chlore dissoute est respectivement 1,76, 2,41 et 3,55 fois plus grande qu'elle ne le serait en l'absence d'acétate de plomb.

Nous avons également mesuré pour chaque essai les conductibilités électriques des solutions. Le diagramme représentant la variation de cette grandeur en fonction de la composition des mélanges consiste en trois

courbes d'allures analogues à celles des précédentes, les maxima correspondant aux mêmes abscisses.

Nous avons observé que la liqueur en équilibre contient toujours de

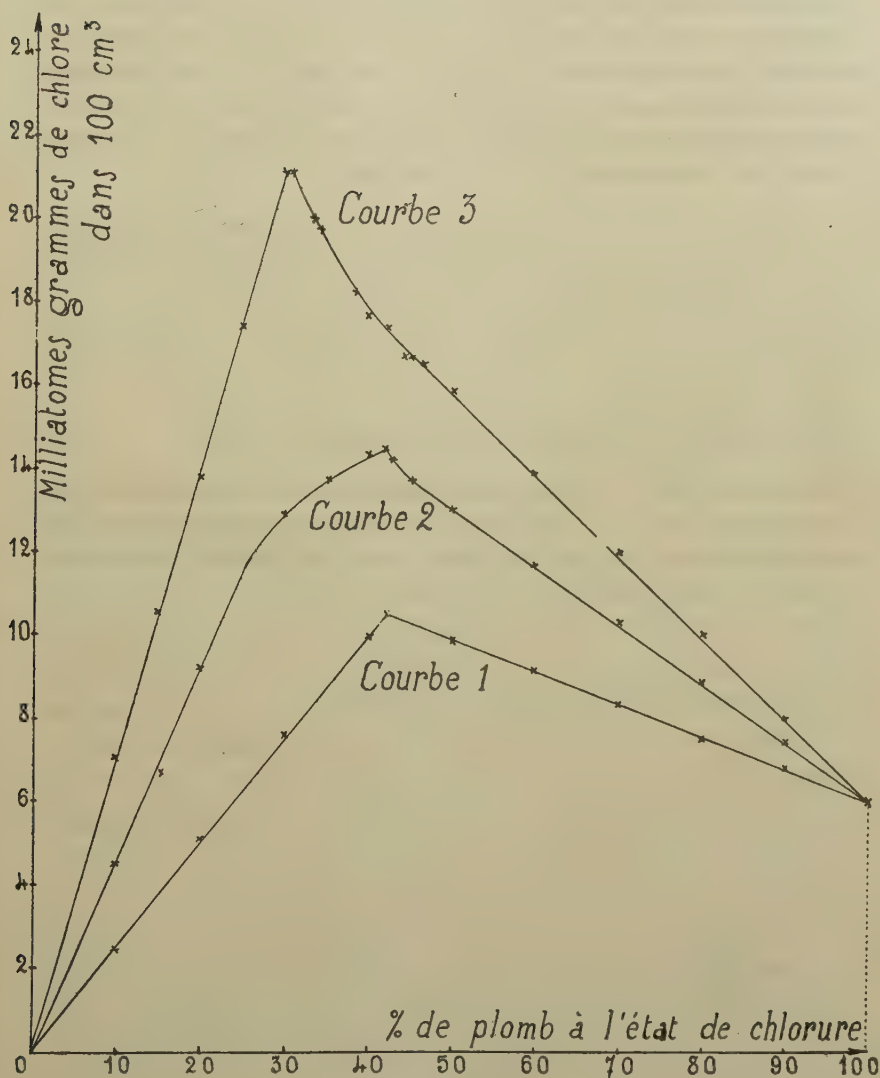


Diagramme I.

l'acide acétique libre et reste toujours en présence d'un solide blanc. Ce solide résiduel a été soumis à l'analyse dans le double but d'en connaître la composition et d'établir le bilan de chaque essai. Pour les

mélanges correspondant à la branche rectiligne ascendante de chaque courbe, il présente un aspect sablonneux et homogène au microscope (prismes quadrangulaires tronqués). Il ne contient pas de carbone. Insoluble dans l'eau pure, il se « dissout » très facilement dans l'eau additionnée d'environ 5 p. 100 d'acide acétique. Le plomb a été dosé gravimétriquement à l'état de sulfate (pratiquement insoluble en milieu hydro-alcoolique à 50 p. 100), et le chlore à l'état de chlorure d'argent. Nous avons trouvé que sa composition était constante, 259,7 grammes de substance contenant :

Plomb	0,996 atome-gramme.
Chlore	0,997 atome-gramme.

Nous sommes conduits à adopter la formule brute (*)



(théoriquement : 1 atome-gramme de plomb et de chlore).

Par contre, pour les mélanges correspondant aux autres parties des courbes (parties non rectilignes des branches ascendantes ou branches descendantes), la composition du solide n'est pas constante : le rapport des nombres d'atomes-grammes de chlore et de plomb par gramme de substance varie entre 1 et 2. Le résidu est alors un mélange de l'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb, décrit plus haut, et de chlorure de plomb, assertion confirmée par l'examen microscopique.

Des expériences précédentes, nous retiendrons deux résultats essentiels :

1^o Une augmentation importante de la quantité de chlorure de plomb entrée en solution ;

2^o La formation d'hydroxychlorure de plomb Cl HO Pb.

Habituellement, la présence simultanée en solution de deux sels homioniques a pour effet de diminuer la solubilité de chacun d'eux. Il n'y a d'exception à cette règle que dans le cas où les deux sels forment une combinaison plus soluble que chacun d'eux. La dissolution du chlorure

(*) Résultats de l'analyse de 24 échantillons provenant de 12 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	79,2	0,3	79,6
Chlore	13,60	0,08	13,65

de plomb dans les solutions d'acétate de plomb met donc en jeu des combinaisons de ce genre.

D'autre part, la formation d'hydroxy-chlorure de plomb est le signe incontestable d'une hydrolyse. Elle est observée à froid, instantanément, par mélange des solutions de chlorure de plomb et d'acétate de plomb. Dans ces conditions, elle ne peut être attribuée au chlorure de plomb (*) mais à un sel soluble autre que l'un des deux constituants du mélange. Ces deux résultats témoignent de l'existence d'une combinaison complexe formée entre l'acétate et le chlorure de plomb.

L'abscisse du maximum de chacune des courbes ci-dessus nous indique la composition des mélanges solides pour lesquels ce complexe soluble se forme dans les meilleures conditions. Si la combinaison entre les deux sels avait lieu sans réaction secondaire, cette abscisse pourrait nous donner des renseignements sur sa constitution. Mais la précipitation d'hydroxy-chlorure de plomb lui enlève toute signification. Nous nous sommes donc efforcés d'éviter cette hydrolyse, par addition d'acide acétique. La quantité strictement suffisante avoisine 5 p. 100. Mais des teneurs de 10 p. 100 ou 15 p. 100 d'acide acétique ne modifient pas sensiblement la quantité de chlorure de plomb entrée en solution, soit en l'absence, soit en présence d'acétate de plomb. Ce changement de milieu rend d'ailleurs superflues les précautions nécessitées par l'action du gaz carbonique de l'air.

Les dosages de chlore dans les solutions ayant atteint l'état d'équilibre à 20 degrés permettent de construire un nouveau diagramme d'axes de coordonnées identiques aux précédents.

Les courbes 1, 2 et 3 du diagramme 2 se rapportent également à des mélanges où le nombre de milliatomes-grammes de plomb total est respectivement de 26,4, 52,8 et 79,2. Elles présentent une allure générale analogue à celles du diagramme 1. Les coordonnées des maxima sont :

	Abscisse.	Ordonnée.
	—	—
Courbe 1	25 p. 100	11,85
Courbe 2	25 —	19,6
Courbe 3	25 —	23,7

(*) La décomposition du chlorure de plomb dans l'eau pure n'a pu être observée qu'au delà de 100 degrés en tube scellé. Même dans ces conditions, la réaction étudiée par M^{me} DEMASSIEUX (16) est extrêmement lente. De plus, d'après COLANI (17), l'alcalinité du verre intervient à cette température et neutralise au fur et à mesure l'acide formé.

La quantité maximum de chlore dissous correspond ici respectivement à 1,97, 3,26 et 3,93 fois plus qu'en l'absence d'acétate de plomb.

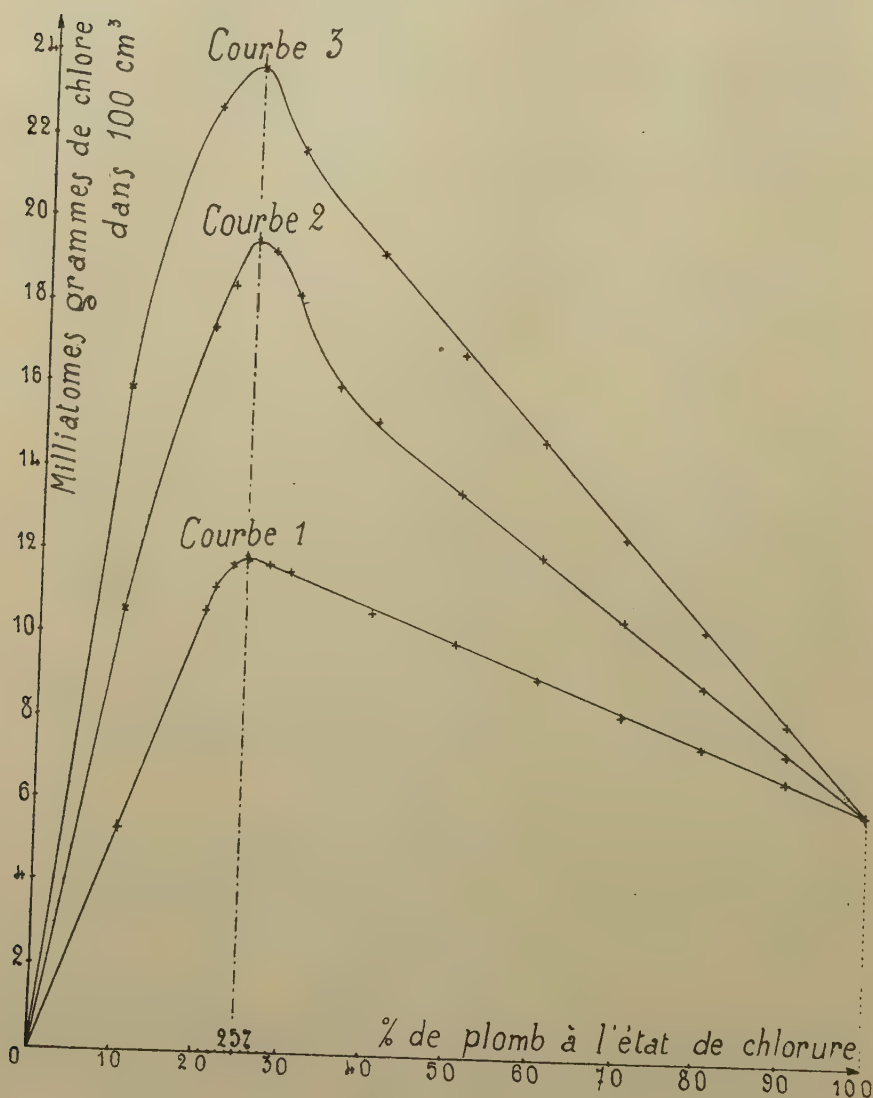


Diagramme 2.

De cette étude se dégagent deux faits importants :

1° La constance de l'abscisse du maximum des courbes du diagramme 2, contrairement à ce qui se passe dans le cas du diagramme 1 ;

2° La possibilité de superposition des branches descendantes du diagramme 1 — rigoureuse pour la courbe 1, approchée à moins de 5 p. 100 près pour les courbes 2 et 3 — avec celles des courbes du diagramme 2.

De ces faits, il résulte que l'acide acétique introduit n'affecte aucunement la quantité de chlorure de plomb entrée en solution. D'autre part, la valeur de 25 p. 100 du plomb introduit à l'état de chlorure, qui caractérise les maxima des courbes du diagramme 2, laisse présumer que le complexe formé résulte de la combinaison d'une molécule de chlorure de plomb pour trois molécules d'acétate de plomb. Cette composition est semblable à celle du corps isolé par CARIUS (5), puis par WHITE (8).

PARAGRAPHE II

PRÉPARATION DE L'ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

Nous avons cherché à isoler l'acéto-chlorure de plomb que l'étude précédente nous a fait pressentir en vue de le comparer aux composés décrits par CARIUS (5) et WHITE (8). Dans ce but, nous sommes partis de mélanges solides de chlorure de plomb et d'acétate de plomb en proportions moléculaires voisines de un à trois, suivant les indications du précédent paragraphe. Le composé étant passablement soluble, sa cristallisation ne peut être envisagée qu'en solution concentrée.

Après un certain nombre d'essais, nous avons retenu les conditions opératoires suivantes. Environ 100 grammes du mélange solide sont traités par 100 centimètres cubes d'eau contenant 5 p. 100 d'acide acétique, à la température de 80 degrés. Au bout de quelques heures, après dissolution complète, le liquide est mis à refroidir. Par agitation, des cristaux blancs se développent rapidement en touffes radiantes, enrobant bientôt toute la masse du liquide. Ce solide, bien essoré, est ensuite desséché dans le vide, sur chlorure de calcium. Son aspect au microscope est parfaitement homogène et diffère complètement de celui des cristaux de chlorure de plomb et d'acétate de plomb.

Qualitativement, ce corps contient du plomb, du chlore et du carbone sous forme de radicaux acétique. Après redissolution d'une masse connue, le chlore y a été dosé gravimétriquement à l'état de chlorure d'argent, et le plomb à l'état de sulfate. Quant à la proportion d'acide

acétique combiné, nous l'avons mesurée par le procédé de HAN et CHU (18), adapté à ce cas particulier.

On dissout une masse déterminée du produit (environ 1 gramme) dans de l'eau contenant une quantité connue d'acide acétique. Le plomb est alors précipité par un léger excès d'acide sulfurique 0,2 normal en milieu alcoolique, et le sulfate de plomb filtré et lavé. Ensuite, on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution alcoolique de benzidine à 2 p. 100 qui précipite l'excès d'acide sulfurique sous forme de sulfate de benzidine. L'excès de benzidine présent ne gêne pas le dosage volumétrique de l'acidité (acide acétique et acide chlorhydrique). On opère avec une solution titrée de soude en prenant comme indicateur coloré la phénol-phtaléine, dont le virage est particulièrement net en milieu alcoolique. De l'acidité totale ainsi déterminée on soustrait celle déjà connue provenant de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique initialement introduit, ce qui permet de calculer le nombre de radicaux-grammes acétique existant dans l'échantillon.

Rapportés à 652 grammes du corps, les résultats de l'analyse sont :

2,00 atomes-grammes de plomb,
0,997 atome-gramme de chlore,
3,00 radicaux-grammes acétique,

soit des proportions de deux atomes de plomb pour un atome de chlore et trois radicaux acétique, en accord avec nos conclusions du paragraphe I. Toutefois, la formule $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2$ qu'on en pourrait tirer est incomplète : entre les masses moléculaires trouvée par l'analyse et calculée subsiste en effet une différence de 25, due à de l'eau de cristallisation. CARIUS (5), puis WHITE (8) donnèrent des formules qui ne concordent pas avec les résultats de nos analyses. Le premier, en préconisant la formule $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Cl}$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$, y voyait une association équimoléculaire entre son acéto-chlorure de plomb $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Cl}$ (Voir page 9) et l'acétate de plomb hydraté $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, $3\text{H}_2\text{O}$. Le second n'avait pu se décider entre une ou deux molécules d'eau ou encore une demi-molécule d'acide acétique de cristallisation. Nous ne saurions retenir cette dernière hypothèse après notre dosage des radicaux acétique par la méthode précise de HAN et CHU (18). Quant à l'indétermination relative à l'eau de cristallisation, nous l'avons levée grâce à l'expérience suivante, basée sur l'entraînement de l'eau par la vapeur de benzène. Dans un ballon à distiller, dont la tubulure latérale porte un petit réfrigérant, nous avons placé 50 grammes du produit à étudier, puis du benzène chauffé doucement jusqu'à ébullition. Le distillat coulant dans une éprouvette à pied graduée s'est séparé en deux couches : benzène et eau. L'opération a été poursuivie jusqu'à dessiccation complète. Nous avons pu recueillir ainsi 2,0 centimètres cubes d'eau,

volume mesuré à 0, 1 centimètre cube près. La seule formule satisfaisante est :



qui donne théoriquement, pour 50 grammes : 2,06 centimètres cubes d'eau. Cette formule est en parfait accord avec les résultats de l'analyse, alors que celles de WHITE et de CARIUS s'en écartent de plus de 1 p. 100 pour les trois dosages du plomb, du chlore et des radicaux acétique, ce qui est inacceptable. Voici en effet la composition centésimale résultant de l'analyse de 12 échantillons provenant de 6 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne. p. 100.	Écart maximum. p. 100.	Calculé d'après la formule. p. 100.
	—	—	—
Plomb	63,7	0,3	63,5
Chlore	5,42	0,03	5,43
Radicaux acétique	27,14	0,13	27,07

PARAGRAPHE III

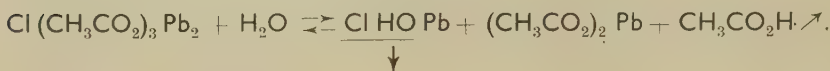
PROPRIÉTÉS DE L'ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

1^o Stabilité de l'hydrate. — Nous venons de montrer que l'acéto-chlorure de plomb contient une molécule et demie d'eau pour deux atomes de plomb. Faisons maintenant varier l'humidité du gaz ambiant dans le but de rechercher l'existence d'autres hydrates.

Le produit essoré a été desséché : 1^o dans l'air, sur chlorure de calcium ; 2^o dans le vide, sur anhydride phosphorique. Dans les deux cas l'acéto-chlorure de plomb n'est pas modifié. D'autre part, à 20 degrés, dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, le sel desséché ne reprend que 0,4 p. 100 de sa masse (soit 1/7 de molécule d'eau). Ainsi, à la température ordinaire, cet hydrate, très stable, est le seul qui puisse exister.

2^o Hydrolyse. — Nous avons fait appel à l'hydrolyse de l'acéto-chlorure de plomb pour rendre compte de la formation d'hydroxy-chlorure de plomb (page 15). Cette réaction se manifeste dès que l'on essaie de dissoudre dans l'eau l'acéto-chlorure de plomb cristallisé.

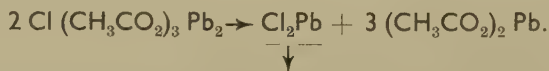
Traisons une masse connue de ce sel par de l'eau pure, concentrons à chaud, puis rediluons, alternativement, jusqu'à ce que les vapeurs n'aient plus de réaction acide au tournesol. La quantité de précipité augmente progressivement. A la fin de l'opération, la solution contient exactement la moitié de la quantité de plomb introduite et seulement des traces de chlore. Nous avons contrôlé en outre que le résidu insoluble d'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb contient la totalité du chlore et l'autre moitié du plomb. La réaction d'hydrolyse peut donc s'écrire :



Remarque. — Si l'acéto-chlorure de plomb est chauffé à 100 degrés dans un tube bien sec, le sel se dissout partiellement dans son eau de cristallisation. Il se dégage des vapeurs d'acide acétique libéré par hydrolyse. C'est sans doute ce phénomène qui a conduit WHITE (8) et SANDVED (19) à proposer pour ce sel une formule contenant de l'acide acétique de cristallisation.

Parmi les corps qui favorisent l'hydrolyse de l'acéto-chlorure de plomb, nous devons citer l'éthanol. En effet, ajouté à une solution aqueuse du sel, il provoque une nouvelle précipitation d'hydroxy-chlorure de plomb qui s'identifie, par son aspect et sa composition, au corps de formule ClHOPb .

3° Action de l'acide acétique. — Nous avons déjà montré (page 15) que des teneurs inférieures à 15 p. 100 d'acide acétique dans les solutions ne modifient aucunement les conditions de formation de l'acéto-chlorure de plomb. Il n'en est plus de même si cette teneur excède 50 p. 100 en volume. Du chlorure de plomb se précipite alors (*). La présente décomposition peut donc s'écrire :



L'acétate de plomb reste en solution, alors qu'il y a précipitation presque intégrale de chlorure de plomb, 2 p. 100 seulement de ce métal demeurant dans le liquide à l'état de chlorure. Ainsi, on ne saurait passer directement de l'acéto-chlorure de plomb précédent à ceux obtenus par WHITE (8) en milieu acétique anhydre, contrairement aux affirmations de SANDVED (19).

(*) L'analyse donne : plomb, 74,6 p. 100 (calculé : 74,5 p. 100) ; chlore, 25,49 p. 100 (calculé : 25,53 p. 100).

4^o Conditions d'isolement de l'acéto-chlorure de plomb cristallisé.

— Nous avons précisé ces conditions en dissolvant à chaud des mélanges de chlorure de plomb et d'acétate de plomb en toutes proportions, dans le milieu le plus favorable, soit, d'après l'étude précédente, de l'eau contenant 5 p. 100 d'acide acétique (solution 1,12 normale). Ayant opéré de

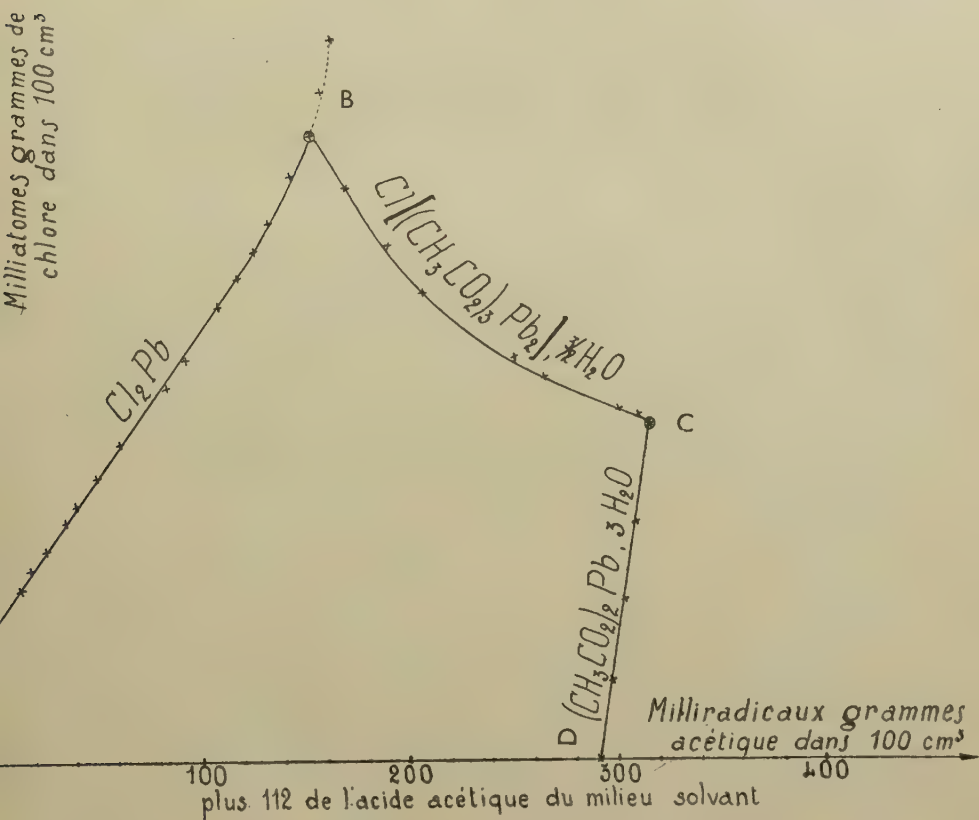


Diagramme 3.

telle sorte qu'après refroidissement à 20 degrés le liquide soit en équilibre avec une phase solide, nous nous sommes trouvés en présence d'un système monovariant. Connaissant la nature de la phase solide, l'état du système peut être défini par le nombre de radicaux-grammes acétique et d'atomes-grammes de chlore existant dans 100 centimètres cubes de solution, valeurs que l'on peut porter respectivement en abscisses et en ordonnées d'un diagramme.

Chaque point de ce diagramme 3 a été déterminé par un dosage de plomb, un dosage de chlore et un dosage d'acidité totale d'après la méthode de HAN et CHU (18). Pour une plus grande clarté, l'échelle des ordonnées est 10 fois plus grande que celle des abscisses.

Le courbe obtenue se compose de trois branches AB, BC, CD, séparées par deux points invariants B et C de coordonnées :

	Abscisse milliradicaux-grammes acétique.	Ordonnée milliatomes-grammes de chlore.
Point B	155,0	30,0
Point C	315	16,0

La branche AB représente des états d'équilibre pour lesquels la phase solide est du chlorure de plomb, la branche CD de l'acétate de plomb et la branche intermédiaire BC de l'acéto-chlorure de plomb $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2, 3/2 \text{H}_2\text{O}$. On voit d'après ce diagramme que ce dernier corps est le seul acéto-chlorure de plomb isolable dans ces conditions. Il reste assez facilement en sursaturation, état représenté par la partie pointillée de la courbe de cristallisation du chlorure de plomb.

CHAPITRE II

ACÉTO-IODURE DE PLOMB

Nous avons déjà signalé (Voir page 9) l'existence d'acéto-iodures de plomb, et leur isolement par CARIUS (5), TOMASSI (6) et WHITE (7 et 8). Mais aucun de ces produits n'a été obtenu en solution aqueuse par combinaison directe entre l'acétate et l'iodure de plomb, ce que nous nous proposons de rechercher.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. — Le chlorure et l'iodure de plomb se comportent d'une manière analogue vis-à-vis des solutions aqueuses d'acétate de plomb. Si l'on verse une solution neutre d'iodure de plomb dans une solution neutre d'acétate de plomb, on voit immédiatement se former un précipité jaune clair, insoluble dans l'eau pure et qui se transforme en iodure de plomb sous l'action d'un acide quelconque. L'analyse montre que 351,1 grammes de ce précipité contiennent 1 atome-gramme de plomb et 0,997 atome-gramme d'iode : c'est l'hydroxy-iodure de plomb, de formule (*) :



Ce corps se forme également en même temps que de l'acide acétique lorsqu'on essaie de dissoudre de l'iodure de plomb dans une solution aqueuse neutre d'acétate de plomb. Par contre, il n'apparaît plus dans des solutions de ce sel contenant au moins 10 p. 100 d'acide acétique.

(*) Résultats de l'analyse de 12 échantillons provenant de 6 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100	Calculé p. 100.
Plomb	59,12	0,17	59,02
Iode.....	36,08	0,14	36,15

Ces faits viennent témoigner en faveur de l'existence en solution d'un acéto-iodure de plomb hydrolysable.

RECHERCHE DES CONDITIONS D'ISOLEMENT D'UN ACÉTO-
IODURE DE PLOMB CRISTALLISÉ. — Comme dans le cas des mélanges d'acétate et de chlorure de plomb, nous avons dissous à chaud dans le milieu le plus favorable — ici, de l'eau contenant 10 p. 100 d'acide acétique (solution 2,18 normale) — des mélanges en toutes proportions d'acétate et d'iodure de plomb. Dans chaque solution en équilibre à 20 degrés avec une phase solide, nous avons dosé le plomb, l'iode et les radicaux acétique. Les résultats sont représentés par le diagramme 4, où nous avons porté en abscisses le nombre de radicaux-grammes acétique et en ordonnées, à une échelle 100 fois plus grande, le nombre d'atomes-grammes d'iode, dans 100 centimètres cubes de solution.

La courbe obtenue ne comporte que deux branches qui correspondent respectivement à des systèmes où la phase solide restante est soit de l'iodure de plomb I_2Pb , soit de l'acétate de plomb $(CH_3CO_2)_2Pb, 3 H_2O$. Le point invariant a pour abscisse 234,2 milliradicaux-grammes acétique et pour ordonnée 3,88 milliatomes-grammes d'iode. Il se dissout donc 12,5 fois plus d'iodure de plomb dans les solutions saturées d'acétate de plomb qu'en l'absence de ce sel (solubilité de l'iodure de plomb à 20 degrés dans l'eau 10 p. 100 acétique : 0,0744 gramme, soit 0,320 milliatome-gramme d'iode).

Il est par conséquent impossible de faire cristalliser dans ces conditions un acéto-iodure de plomb, et nous avons été contraints de rechercher un mode opératoire différent.

PRÉPARATION D'UN ACÉTO-IODURE DE PLOMB. — L'étude précédente nous a suggéré deux remarques :

1^o L'hydrolyse de l'acéto-iodure de plomb est plus accentuée que celle de l'acéto-chlorure de plomb, puisqu'il faut utiliser deux fois plus d'acide acétique pour l'empêcher ;

2^o Bien que la solubilité de l'iodure de plomb augmente notablement en présence d'acétate de plomb, elle reste encore assez faible à 20 degrés : au maximum 0,896 gramme dans 100 centimètres cubes.

Nous avons constaté que cette solubilité augmente considérablement avec la température. Par conséquent, en opérant à chaud, l'augmentation de la quantité de sels dissous favorise la formation d'un acéto-iodure de plomb en même temps qu'elle gêne l'hydrolyse.

Nous avons essayé d'isoler un acéto-iodure de plomb en saturant la liqueur à la fois d'acétate et d'iodure de plomb à 80, 90 et 100 degrés (en

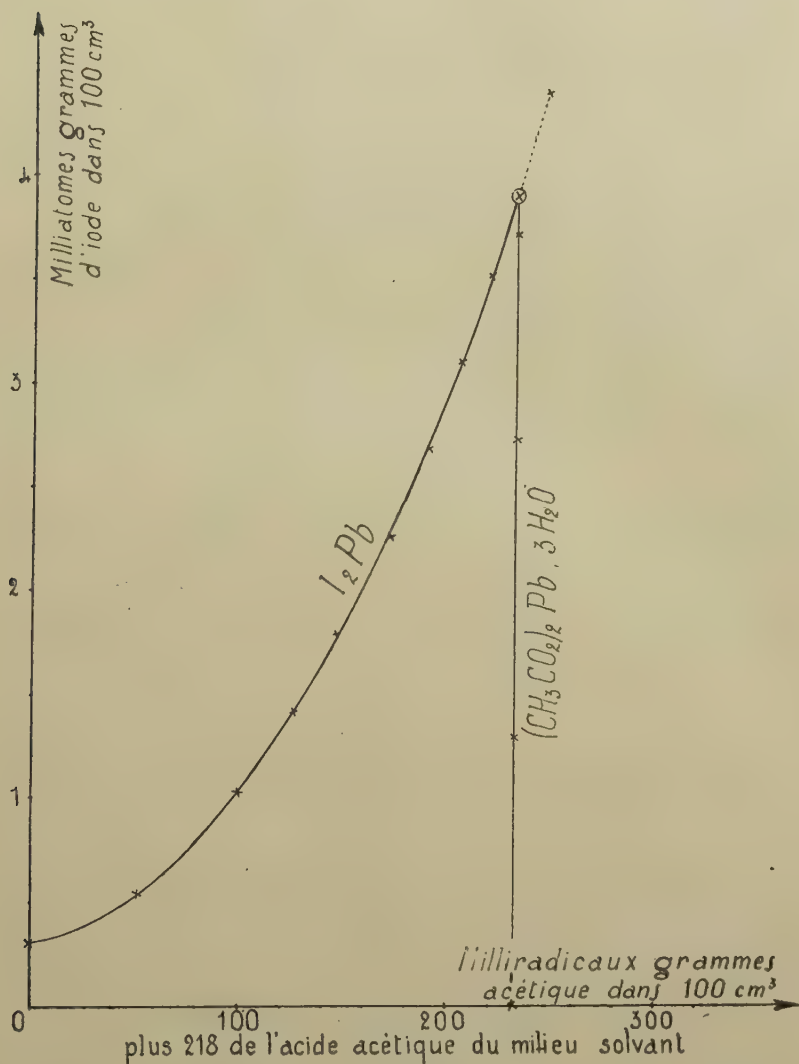


Diagramme 4.

ajoutant juste assez d'acide acétique pour qu'il ne se forme pas d'hydroxy-iodure de plomb). Ces nombreuses et longues expériences ont été infructueuses. Afin d'opérer avec le moins d'eau possible, nous avons alors

dissous par chauffage l'iodure de plomb dans l'eau de cristallisation de l'acétate de plomb (*).

Après refroidissement, nous avons obtenu un solide blanc, ce qui exclut la présence d'iodure de plomb : le solide ne saurait être qu'un mélange d'acétate de plomb et d'acéto-iodure de plomb.

Le seul moyen pratique de résoudre ce mélange est de faire appel à la méthode de dissolution fractionnée. Mais sa mise au point fut délicate. La moindre trace d'eau — même l'eau libérée par dissolution de l'acétate de plomb — provoquait en effet la formation d'hydroxy-iodure de plomb I HO Pb . Il fut donc nécessaire de se débarrasser d'abord de cette eau, ce qui put être réalisé par entraînement à la vapeur de benzène ; l'acide acétique introduit au début s'élimina en même temps.

Le choix du solvant s'est trouvé limité du fait que les alcools (éthanol, propanol, butanol, pentanol) décomposaient le produit en iodure basique de plomb I HO Pb , jaune clair. Le seul liquide retenu fut le chloroforme dans lequel l'acétate de plomb est légèrement soluble, alors que le produit iodé ne l'est pas. Après épuisement complet de la substance au Soxhlet, le solide blanc résiduel a été essoré, puis chauffé modérément pour éliminer le chloroforme. Son aspect est homogène au microscope.

Sa composition correspond à celle d'un corps pur. Pour 719,3 grammes, nous avons trouvé 1 atome-gramme d'iode, 2,014 atomes-grammes de plomb et 2,99 radicaux-grammes acétique. Il répond à la formule (*) :



analogue à celle de notre précédent acéto-chlorure de plomb.

(*) En présence de 5 centimètres cubes d'acide acétique anhydre, nous sommes parvenus à dissoudre environ 50 grammes d'iodure de plomb dans les 28,5 grammes d'eau de cristallisation de 200 grammes d'acétate de plomb.

(**) Sa composition centésimale, résultant de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes, est :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	57,9	0,3	57,7
Iode.....	17,64	0,09	17,67
Radicaux acétique ..	24,53	0,21	24,65

CHAPITRE III

ACÉTO-BROMURES DE PLOMB (21)

Bien que la formation de l'acéto-chlorure de plomb et de l'acéto-iodure de plomb en solution aqueuse ait été décelée de la même façon, nous avons constaté que leur préparation exigeait des méthodes différentes. Il semble opportun de comparer l'action du bromure de plomb à celles du chlorure et de l'iodure de plomb sur l'acétate de plomb.

EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES. — On n'a jamais signalé d'acéto-bromure de plomb en solution aqueuse. Cependant, comme précédemment, l'existence d'un tel composé se manifeste par son hydrolyse. En effet, l'addition de bromure de plomb à une solution d'acétate de plomb dans l'eau pure entraîne la formation simultanée d'acide acétique et d'un hydroxy-bromure de plomb ; pour l'empêcher, il faut ajouter aux solutions saturées environ 7 p. 100 d'acide acétique.

Cet hydroxy-bromure de plomb est un corps blanc, insoluble dans l'eau et dont 305,1 grammes contiennent 1 atome-gramme de brome et 1,005 atome-gramme de plomb, d'où la formule (*) :



analogue à celles de l'hydroxy-chlorure et de l'hydroxy-iodure de plomb décrits plus haut.

CONDITIONS D'ISOLEMENT D'UN ACÉTO-BROMURE DE PLOMB CRISTALLISÉ. — Nous avons repris strictement le mode opératoire des chapitres I (page 21) et II (page 25) pour étudier, à 20 degrés, le système :

(*) Résultats de l'analyse de 10 échantillons provenant de 5 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	68,30	0,29	68,15
Brome	26,20	0,17	26,28

bromure de plomb - acétate de plomb - eau contenant 10 p. 100 d'acide acétique (solution 2,18 normale).

Dans certains flacons, la phase solide restante était un acéto-bromure de plomb, corps blanc rosâtre, cristallisant lentement. Son analyse nous a montré que 346,2 grammes contenaient 1 atome-gramme de brome, 1,005 atome-gramme de plomb et 1,004 radical-gramme acétique.

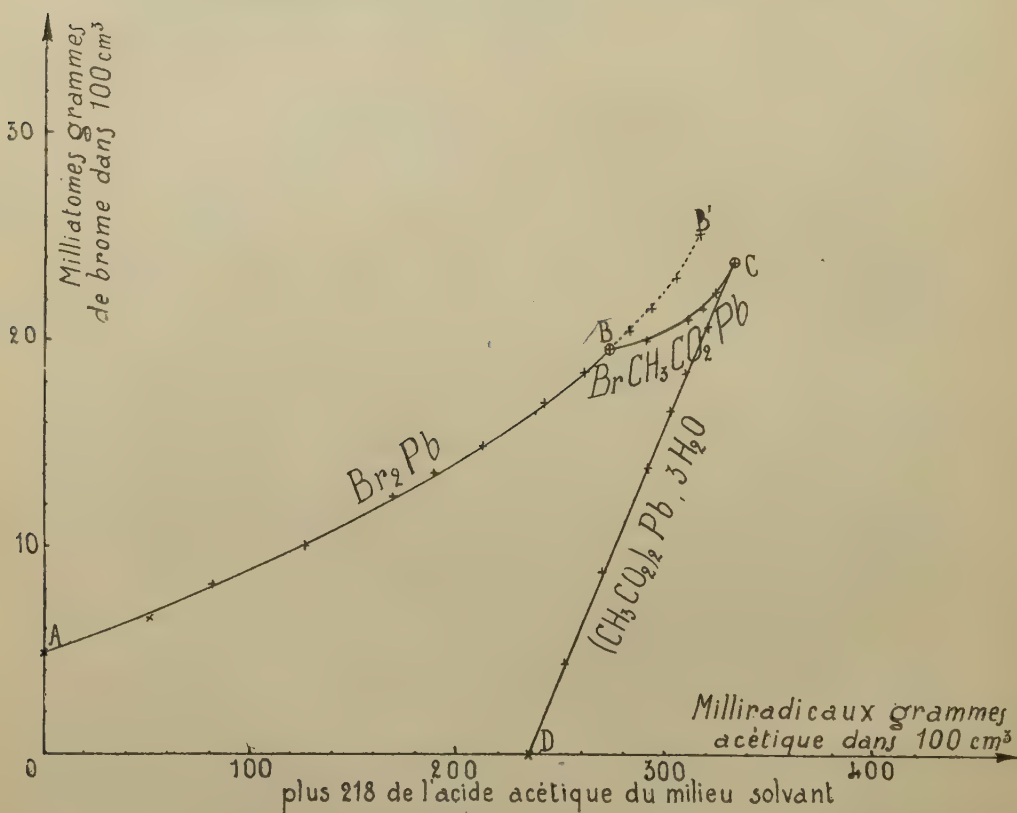


Diagramme 5.

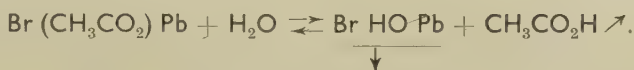
Sa formule brute n'est pas analogue à celles des deux premiers acéto-halogénures de plomb. Elle peut s'écrire (*) :

(*) Résultats de l'analyse de 8 échantillons provenant de 4 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	60,10	0,21	59,87
Brome	23,02	0,13	23,09
Radicaux acétique...	17,11	0,18	17,04



Elle est confirmée par l'hydrolyse, qui peut être rendue complète par ébullition prolongée des solutions. L'acide acétique est alors éliminé et lorsque les vapeurs dégagées ne rougissent plus le tournesol, la totalité du plomb se trouve précipitée à l'état d'hydroxy-bromure de plomb Br HO Pb . Cette réaction est donc :



La composition des liquides en équilibre avec une phase solide a été encore déterminée par dosage du plomb, de l'halogène et des radicaux acétique. Les résultats, rapportés à 100 centimètres cubes de solution, nous ont permis de tracer le diagramme 5, les abscisses représentant le nombre de radicaux-grammes acétique et les ordonnées — à une échelle 10 fois plus grande — celui des atomes-grammes de brome. La courbe comporte trois branches : AB, BC et CD, correspondant à des états d'équilibre pour lesquels la phase solide restante est respectivement du bromure de plomb Br_2Pb , de l'acéto-bromure de plomb $\text{Br}(\text{CH}_3\text{CO}_2)\text{Pb}$ et de l'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$, $3 \text{ H}_2\text{O}$. Les coordonnées des extrémités de chacune des branches sont :

Point.	Abscisse millirad.-gr. acétique.	Ordonnée milliat.-gr. de brome.	Observations.
A	0	4,68	Solubilité du bromure de plomb.
B	272,4	19,82	Cristallisation simultanée de bromure et d'acéto-bromure de plomb.
C	331,6	23,8	Cristallisation simultanée d'acétate et d'acéto-bromure de plomb.
D	234,2	0	Solubilité de l'acétate de plomb.

Remarques. — 1° La solubilité de l'acéto-bromure de plomb croît avec la quantité d'acétate de plomb introduite, à l'inverse de ce qui a été constaté pour l'acéto-chlorure de plomb (diagramme 3).

2° L'acéto-bromure de plomb présente une tendance marquée à la

sursaturation. Ce phénomène (représenté, sur le diagramme 5, par le prolongement en pointillé BB' de la branche AB) explique la raison pour laquelle son isolement est assez délicat. Pour que le produit ne soit pas souillé (*), il faut dissoudre à chaud un mélange de bromure et d'acétate

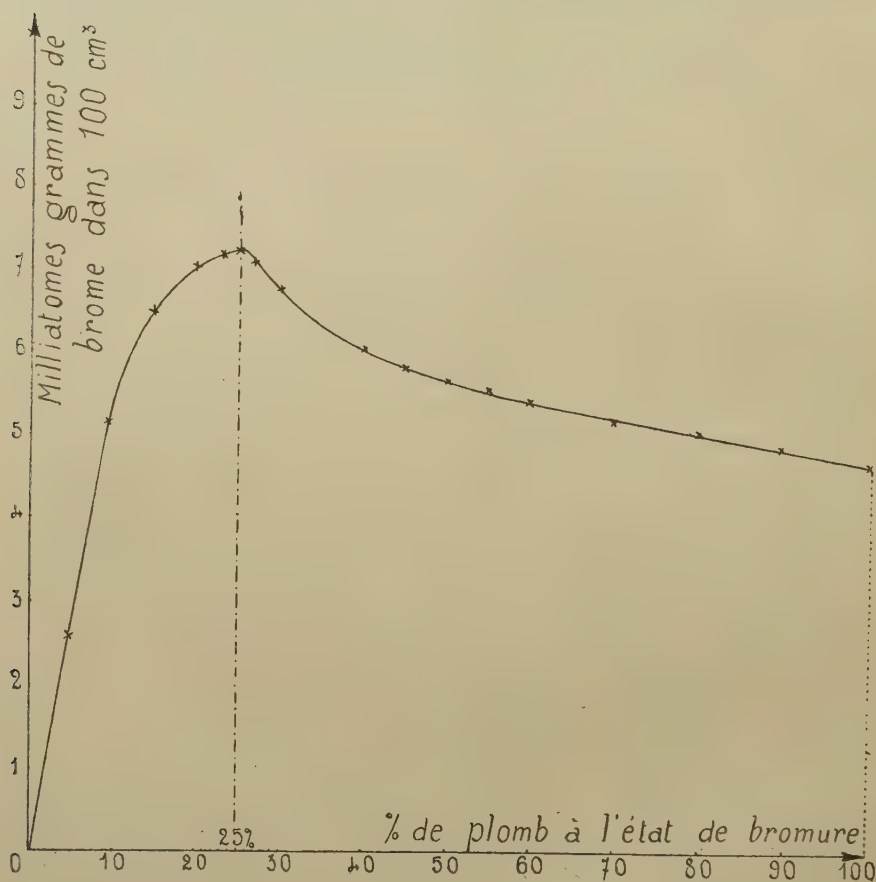


Diagramme 6.

de plomb dont la composition soit représentée par un point compris entre BB' et BC, domaine très restreint. Après refroidissement, on

(*) Si l'on prend un mélange dont le point figurant la composition soit au-dessus de BB', il apparaît d'abord, par refroidissement, des cristaux de bromure de plomb. Il est évident qu'ensuite ce sel doit se redissoudre en même temps que l'acéto-bromure de plomb cristallise. Mais cette évolution du système vers l'état d'équilibre est très lente puisqu'elle est régie par la vitesse de dissolution à 20 degrés d'un sel dans une solution qui en est presque saturée. Aussi faut-il attendre très longtemps pour obtenir de l'acéto-bromure de plomb pur.

n'obtient nécessairement qu'une petite quantité d'acéto-bromure de plomb pour une grande masse de sels mis en œuvre (par exemple quelques décigrammes pour 58 grammes d'acétate de plomb et 4,1 grammes de bromure de plomb dissous dans 100 centimètres cubes).

Le corps de formule $\text{Br}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$ est le seul acéto-bromure de plomb qui puisse cristalliser dans ces conditions. Mais d'autres composés similaires peuvent exister en solution. Dans le cas de l'acéto-chlorure de plomb, nous avons montré que le corps isolable est le même que celui qui a tendance à se former en solution aqueuse. D'une manière analogue, nous avons réalisé des mélanges en toutes proportions de bromure et d'acétate de plomb contenant tous 26,4 millièmes-grammes de plomb. Nous avons traité chacun d'eux par une solution d'acide acétique à 10 p. 100, de sorte que la masse d'eau totale soit de 100 grammes, compte tenu de l'eau de cristallisation de l'acétate de plomb qui se dissout. Enfin nous avons dosé le brome dans la liqueur surnageante en équilibre. Le diagramme 6 a été construit en portant en abscisses la composition moléculaire du mélange solide initial et en ordonnées le nombre de millièmes-grammes de brome dissous. Le maximum de la courbe a lieu pour une proportion moléculaire de 25 p. 100 de bromure. Il ne correspond donc pas à la formation de l'acéto-bromure isolé, mais à la combinaison d'une molécule de bromure de plomb avec trois molécules d'acétate de plomb du même type que l'acéto-chlorure de plomb $\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2$, $3/2\text{H}_2\text{O}$ et que l'acéto-iodure de plomb $\text{I}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2$.

Nous sommes parvenus à isoler un tel composé grâce à la méthode qui nous sert à la préparation de l'acéto-iodure de plomb (page 28). Nous avons chauffé 200 grammes d'acétate de plomb pour le dissoudre dans ses 28,5 grammes d'eau de cristallisation. Après avoir ajouté 5 centimètres cubes d'acide acétique pur, nous avons pu dissoudre dans ce milieu 30 grammes de bromure de plomb. La masse blanche obtenue par refroidissement a été déshydratée par entraînement de l'eau à la vapeur de benzène, puis épuisée au chloroforme dans un Soxhlet. Le solide blanc restant a l'aspect et la composition d'un corps pur. Pour 668,2 grammes, nous avons trouvé 2 atomes-grammes de plomb, 1,002 atome-gramme d'iode et 3,01 radicaux-grammes acétique, d'où la formule (*) :

(*) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	62,06	0,34	61,78
Brome	12,01	0,07	11,91
Radicaux acétique ..	26,57	0,18	26,31



Comme l'acéto-iodure de plomb, la moindre trace d'eau (même à l'état de vapeur) le décompose en hydroxy-bromure de plomb Br HO Pb et acide acétique.

DEUXIÈME PARTIE

Étude comparée des combinaisons acétiques et monochloracétiques du plomb.

L'introduction d'un élément électronégatif affecte les propriétés de la molécule d'acide acétique dans le sens d'un renforcement du caractère acide. Il est légitime de penser que cette modification doit nécessairement se répercuter sur la constitution et la stabilité des combinaisons de l'acide substitué et notamment des sels doubles.

Parmi les dérivés de substitution de l'acide acétique, nous avons choisi l'acide monochloracétique, d'un usage assez répandu, mais dont les sels de plomb n'ont jamais fait l'objet d'une étude approfondie.

Le monochloracétate de plomb n'a été décrit qu'une seule fois, sommairement, par BATEMAN et HOEL (22). Nous nous proposons de l'étudier dans le premier chapitre de cette deuxième partie. La comparaison de ses propriétés avec celles de l'acétate de plomb nous a conduits à rechercher l'existence, d'une part, d'hydroxy-monochloracétates de plomb — objet du chapitre deuxième — et, d'autre part, de monochloracétohalogénures de plomb — chapitre troisième.

CHAPITRE I

MONOCHLORACÉTATE DE PLOMB (23)

BATEMAN et HOEL (22) préparaient le monochloracétate de plomb en traitant de la litharge par de l'acide monochloracétique. Nous avons trouvé préférable de faire agir une solution bouillante de cet acide sur la masse calculée de carbonate de plomb fraîchement précipité. Par refroidissement du liquide, il apparaît de beaux cristaux blancs, d'aspect homogène, en forme de tables.

Pour analyser ce produit, nous en avons dissous une masse déterminée dans de l'eau, puis nous avons précipité le plomb par addition d'acide sulfurique en présence de 50 p. 100 d'alcool. Ayant recueilli le liquide filtré, nous y avons ajouté un excès de potasse et chauffé deux heures au bain-marie. Le monochloracétate de potassium produit s'est trouvé alors intégralement transformé en glycolate et chlorure de potassium, ce dernier pouvant être dosé gravimétriquement à l'état de chlorure d'argent (*). Par ailleurs, les teneurs de carbone et d'hydrogène ont été déterminées par la méthode classique, suivant le procédé semi-microanalytique de WAHL (24). Nous avons trouvé que 395,7 grammes contenaient 1 atome-gramme de plomb, 2,004 atomes-grammes de chlore, 4,05 atomes-grammes de carbone et 4,35 atomes-grammes d'hydrogène. Ce sel répond donc à la formule (**):



(*) Cette méthode permet de doser l'acide monochloracétique dans tous les sels de cet acide que nous décrirons plus loin. Sa précision est de l'ordre de 0,5 p. 100. ainsi que nous l'avons vérifié en titrant ainsi des solutions d'acide monochloracétique de concentrations connues.

(**) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes.

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
	—	—	—
Plomb.....	52,48	0,17	52,58
Chlore.....	17,87	0,12	17,99
Carbone.....	12,28	0,12	12,17
Hydrogène.....	1,10	0,08	1,01

Pour faire cristalliser ce monochloracétate de plomb bien pur, il faut avoir soin de ne pas faire bouillir trop longtemps la solution. A chaud, dans l'eau pure, le radical monochloracétique subit en effet l'hydrolyse :



réaction vérifiée par l'action du nitrate d'argent, qui ne donne un précipité

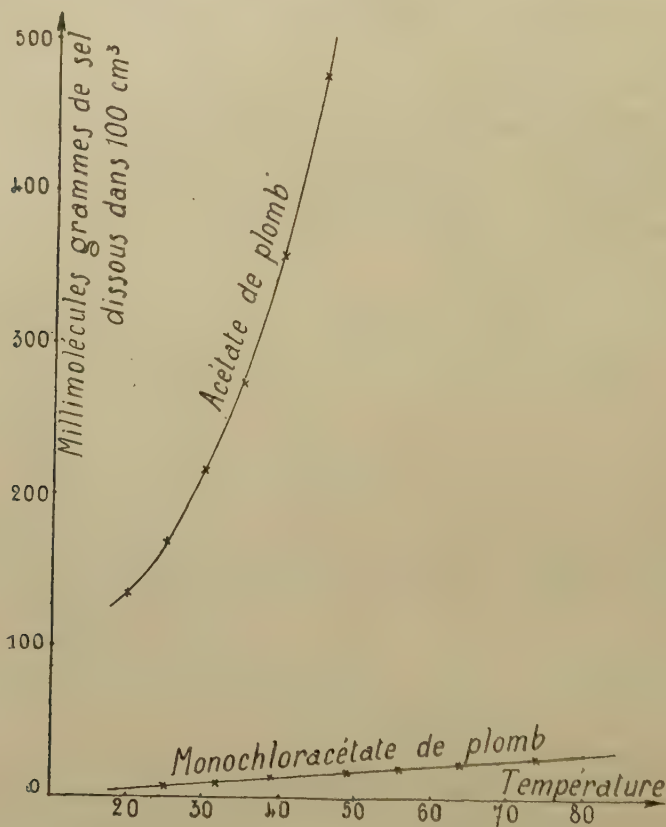


Diagramme 7.

de chlorure d'argent qu'avec les solutions de monochloracétate de plomb que l'on a fait bouillir. Ces solutions, initialement neutres, deviennent d'ailleurs de plus en plus acides.

Cette hydrolyse est favorisée par la neutralisation de l'acide libéré. Nous avons pu la rendre complète en traitant des mélanges équimoléculaires de monochloracétate de plomb et de carbonate de plomb par de l'eau et en faisant bouillir le liquide pendant quarante-huit heures, dans

un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. Le corps qui a cristallisé après filtration et refroidissement de la solution est un glycolato-chlorure de plomb, homogène au microscope et de formule (*) :



composé déjà décrit par ENGEL (25).

Le monochloracétate de plomb qui cristallise de ses solutions aqueuses est anhydre, à l'encontre de l'acétate de plomb. Mais les deux sels se différencient également par leur solubilité dans l'eau. Alors que celle de l'acétate de plomb est anormalement grande — ce qui, avons-nous dit, est un premier indice de la formation d'ions complexes dans ses solutions — celle du monochloracétate de plomb, fonction croissante approximativement linéaire de la température, est beaucoup moins grande. Cette différence se manifeste bien sur le diagramme 7 où nous avons exprimé le nombre de molécules-grammes de sels dissous dans 100 grammes d'eau en fonction de la température (**).

(*) Composition centésimale du glycolato-chlorure de plomb : plomb, 64,91 p. 100 (calculé : 65,21 p. 100) ; chlore, 11,07 (calculé : 11,15 p. 100).

(**) La courbe de solubilité de l'acétate de plomb a été tracée d'après les indications de DUNDON et HENDERSON (26).

CHAPITRE II

OXY- ET HYDROXY-MONOCHLORACÉTATES DE PLOMB

Il existe des composés intermédiaires entre l'acétate et l'hydroxyde de plomb. Un certain nombre de ces combinaisons moléculaires ont été décrites par PAYEN (27, 28 et 29), LOEVE (30), ROCHLEDER (31), PLOECHL (4), GIBSON et MATHEWS (32). De l'étude par JACKSON (33) du système acétate de plomb — hydroxyde de plomb — eau, d'une part, et des résultats de l'ammonolyse des solutions d'acétate de plomb par MM. DUBRISAY et SAINT-MAXEN (34, 35 et 36), d'autre part, on peut retenir avec certitude deux de ces composés. L'un :



est encore plus soluble dans l'eau que l'acétate de plomb — et ses solutions présentent une réaction alcaline — alors que l'autre :



y est à peu près insoluble.

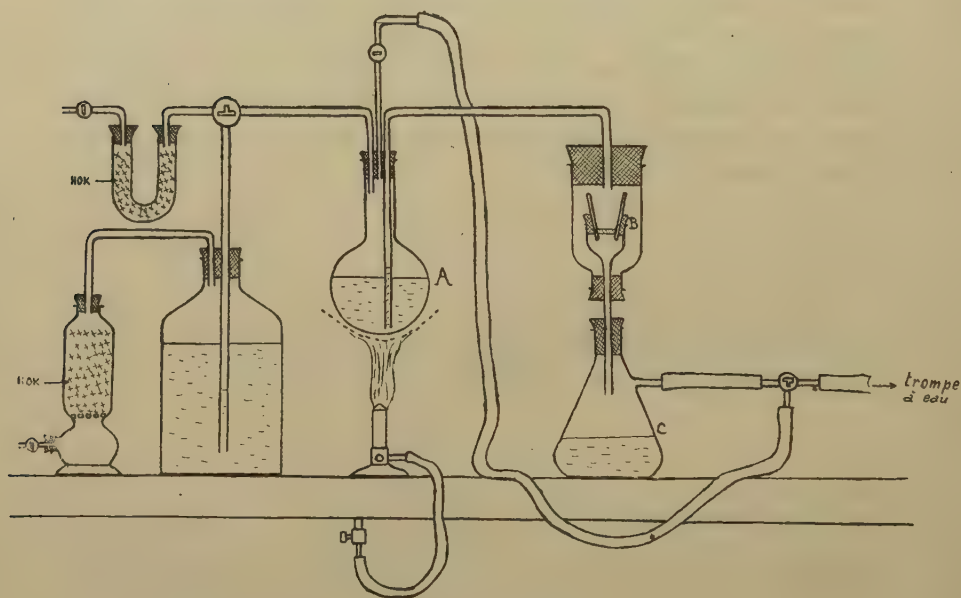
L'ammonolyse des solutions de monochloracétate de plomb nous a conduits à des résultats analogues. Traitons le monochloracétate de plomb solide par des solutions diluées d'ammoniaque. A froid comme à chaud, il s'y dissout bien plus rapidement et en quantité beaucoup plus grande que dans l'eau pure. Puis, au bout d'un temps variant d'une opération à l'autre, il apparaît un abondant précipité blanc, de nature organique. Nous avons ainsi isolé un oxy-monochloracétate de plomb. Comme il est très peu soluble dans l'eau, il faut admettre qu'il existe dans la solution intermédiaire, à l'état métastable, au moins un autre monochloracétate basique de plomb plus soluble dans l'eau que le sel neutre.

PARAGRAPHE I

OXY-MONOCHLORACÉTATE DE PLOMB

Dans la préparation de ce composé, comme dans celle des acétates basiques de plomb, on se heurte à une difficulté expérimentale en raison de l'action du gaz carbonique de l'air qui provoque la précipitation d'hydrocérusite (37). Il faut prendre des précautions minutieuses pour éviter tout contact du liquide avec l'atmosphère.

La solution d'ammoniaque a été faite avec de l'eau distillée bouillie,



puis refroidie dans un récipient en relation avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube contenant des pastilles de potasse. Cette solution a été siphonnée dans un ballon A (voir schéma), contenant du monochloracétate de plomb cristallisé, puis chauffée sans ébullition pour favoriser la dissolution de ce sel. Dès l'apparition d'un trouble, nous avons aspiré la liqueur sur un creuset filtrant B. Le précipité a continué de se former dans le liquide recueilli en C. La précipitation achevée, le précipité filtré,

lavé à l'eau distillée exempte de gaz carbonique, puis desséché, a été soumis à l'analyse.

Nous avons trouvé que 306,5 grammes du produit contenaient 1 atome-gramme de plomb, 2,008 atomes-grammes de carbone et 0,970 atome-gramme de chlore. Nous en avons déduit la formule (*) :



Sa réaction de formation peut s'écrire :



Elle est en accord avec les résultats de l'expérience suivante pendant laquelle l'état métastable s'est trouvé exceptionnellement prolongé près de deux heures. Dans 100 centimètres cubes d'une solution 0,487 normale d'ammoniaque, nous sommes parvenus à dissoudre à la température ordinaire 17 grammes de monochloracétate de plomb (soit huit fois et demie autant que dans l'eau pure). Après précipitation de l'hydroxy-monochloracétate de plomb, il ne restait plus dans la solution que des traces de plomb (0,079 p. 100) et 5 millimolécules-grammes d'ammoniaque. Ainsi 43,2 millimolécules-grammes du sel avaient réagi sur une quantité équimoléculaire d'ammoniaque (trouvé : 43,7 millimolécules-grammes).

La comparaison des valeurs obtenues par l'analyse du corps aux nombres déduits de la formule est très satisfaisante, sauf pour le chlore, pour lequel la différence de 3 p. 100 est supérieure aux erreurs d'expérience. Cette différence est nécessairement le fait d'une impureté, la seule hypothèse admissible consistant à y voir l'oxy-glycolate de plomb de formule :



composé décrit par SCHULZE (38) et FAHLBERG (39). Nous avons, en effet, constaté qu'alors que la teneur en chlore peut varier dans

(*) Résultats de l'analyse de 8 échantillons provenant de 4 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	67,47	0,34	67,13
Chlore	11,23	0,23	11,49
Carbone	7,85	0,07	7,77
Hydrogène.....	0,78	0,04	0,65

d'assez larges limites, selon les conditions expérimentales, le rapport stochiométrique carbone sur plomb n'est jamais modifié (*). Nous avons, de plus, vérifié que le solide obtenu, dissous dans une solution d'acide monochloracétique, donne avec le chlorure ferrique une coloration rouge orangé, caractère de l'acide glycolique. Enfin, la solution résiduelle de la préparation contient des ions chlore (précipités par le nitrate d'argent en milieu nitrique).

La formation de cette impureté s'explique par l'ammonolyse de glycolate de plomb, produit d'hydrolyse du monochloracétate de plomb, cette dernière réaction étant favorisée par l'alcalinité du milieu. Nous avons essayé, sans succès, de l'empêcher en modifiant de différentes façons le mode opératoire. La méthode de préparation décrite ci-dessus est celle qui nous a conduits au produit le moins impur.

PARAGRAPHE II

HYDROXY-MONOCHLORACÉTATE DE PLOMB

L'oxy-monochloracétate de plomb que nous venons de décrire est pratiquement insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau chaude. En revanche, on le dissout facilement, surtout à la température d'ébullition, dans une solution aqueuse saturée de monochloracétate de plomb. Remarquons qu'après cette opération on peut redissoudre dans la liqueur devenue fortement alcaline une quantité importante de ce dernier sel. Cette observation vient corroborer l'hypothèse de l'existence en solution d'au moins un autre monochloracétate basique de plomb, plus soluble que le sel neutre. C'est un tel composé que nous nous sommes proposé d'isoler.

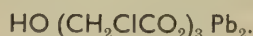
Ces solutions alcalines étant sensibles à l'action du gaz carbonique atmosphérique, il a été nécessaire d'utiliser l'appareillage décrit au paragraphe I. Dans le ballon contenant 5 grammes de monochloracétate de plomb et 6 grammes du premier monochloracétate basique de plomb, nous avons introduit environ 100 centimètres cubes d'eau exempte de gaz carbonique (**). Le liquide a été ensuite porté un instant à l'ébullition

(*) Notons en effet que les deux formules sont très voisines. Par conséquent, dans des mélanges qui ne contiennent que quelques centièmes d'impureté, les teneurs en plomb et en carbone ne peuvent être sensiblement différentes des valeurs théoriques.

(**) Ces proportions ne sont données qu'à titre indicatif et peuvent être modifiées dans de larges limites.

pour activer la dissolution des deux solides, refroidi pour faire cristalliser l'excès de monochloracétate de plomb, puis siphonné et filtré. En l'évaporant ensuite à froid, dans un dessiccateur à vide contenant du chlorure de calcium, nous sommes parvenus à faire cristalliser un second monochloracétate basique de plomb. Ce nouveau composé, filtré et essoré dans l'appareil, ne doit être lavé qu'avec très peu d'eau froide exempte d'anhydride carbonique, car il y est très soluble.

L'analyse de différents échantillons obtenus indique que le rapport des nombres d'atomes de carbone et de plomb se maintient toujours égal à 3, alors que celui des nombres d'atomes de chlore et de plomb n'est pas constant et reste toujours légèrement inférieur à 1,5. On peut donc lui attribuer la formule :



Mais il convient d'admettre, comme pour le composé précédent, que, en même temps que ce sel, cristallise un composé soluble dans l'eau, en dérivant par substitution d'un ou plusieurs radicaux monochloracétique par des radicaux glycolique provenant de leur hydrolyse.

Nous nous sommes efforcés de réduire au minimum la proportion d'impureté en modifiant de diverses façons le mode opératoire. Le produit le moins impur que nous ayons pu obtenir a été préparé par la méthode ci-dessus. Sa composition centésimale était :

	Trouvé.	Calculé.
	p. 100.	p. 100.
Plomb	58,36	58,20
Carbone	10,23	10,11
Chlore	14,20	14,96

La différence relative entre les valeurs trouvée et calculée est donc d'environ 5 p. 100 pour le chlore, ce qui donne la proportion de l'impureté. La préparation est assez longue, ce qui favorise l'hydrolyse du produit; mais celle-ci le serait bien plus encore par évaporation à chaud.

Les deux constituants du mélange ne peuvent être séparés par dissolution et cristallisation fractionnée en milieu aqueux, puisque cette hydrolyse s'y poursuivrait encore

Il existe donc une grande analogie entre l'ammonolyse de l'acétate de plomb et celle du monochloracétate de plomb : dans un cas comme dans l'autre, il se produit deux sels basiques, l'un étant pratiquement insoluble à froid dans l'eau pure, et l'autre, de formule générale HOAc_3Pb_2 (en représentant par Ac des radicaux acétique ou monochloracétique), agissant sur l'eau comme une base soluble.

Cependant, les deux sels insolubles ne répondent pas à des formules analogues, soit :

Hydroxy-oxy-acétate de plomb : $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}(\text{HO})_2\text{Pb}_3$;

Oxy-monochloracétate de plomb : $\text{O}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2\text{Pb}_2$.

De plus, dans l'ammonolyse de l'acétate de plomb, un excès d'ammoniaque, même considérable, ne modifie pas la nature du produit obtenu. Par contre, dans les mêmes conditions, avec une solution de monochloracétate de plomb, on précipite de l'hydroxyde de plomb 3PbO , H_2O .

Le monochloracétate de plomb a donc moins tendance que l'acétate de plomb à donner des sels basiques. Cette tendance diminue encore si on introduit de nouveaux atomes de chlore sur le radical organique. Ainsi le trichloracétate de plomb :



ne produit pas de sels basiques. Ce trichloracétate de plomb, déjà décrit par GARZAROLLI et THURNBACH (40), a pu être préparé en dissolvant de l'hydroxyde de plomb fraîchement précipité dans une solution diluée d'acide trichloracétique, puis en évaporant le liquide à froid, sur chlorure de calcium. La moindre addition d'ammoniaque dans la solution aqueuse neutre de ce sel produit encore un précipité d'hydroxyde de plomb 3PbO , H_2O .

CHAPITRE III

MONOCHLORACÉTO-HALOGÉNURES DE PLOMB

Dans les deux précédents chapitres, nous avons constaté qu'il existe de nombreuses analogies entre les propriétés des composés acétiques et monochloracétiques du plomb. Nous nous proposons maintenant d'étudier dans quelle mesure cette similitude de comportement peut se poursuivre entre les acéto-halogénures et les monochloracéto-halogénures de plomb. Nous allons d'abord étudier les combinaisons du monochloracétate de plomb avec le chlorure de plomb, puis celles obtenues avec le bromure et avec l'iodure de plomb.

PARAGRAPHE I

MONOCHLORACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

En mélangeant, en proportions variables, du chlorure de plomb et du monochloracétate de plomb, nous avons constaté que chacun de ces deux sels se dissout davantage dans l'eau qu'en l'absence de l'autre. Prenons, en effet, une solution aqueuse saturée de chlorure de plomb. On peut y dissoudre du monochloracétate de plomb en plus grande quantité que dans l'eau pure. Dans la liqueur ainsi obtenue, il est alors possible de faire entrer en solution une nouvelle masse de chlorure de plomb, et ainsi de suite jusqu'à ce qu'elle soit à la fois saturée des deux sels. Ceci nous rappelle les phénomènes déjà constatés entre le chlorure et l'acétate de plomb (première partie, chapitre I) et entre le monochloracétate de plomb et l'oxy-monochloracétate de plomb (deuxième partie, chapitre II).

Il y a donc encore formation en solution d'un composé intermédiaire plus soluble.

La préparation de ce composé à l'état pur est assez facile. Il suffit de saturer de l'eau à la fois de chlorure et de monochloracétate de plomb, à une température d'environ 50 degrés (*), puis de filtrer la liqueur. Par refroidissement, il apparaît des cristaux au sein du liquide : les premiers sont à éliminer.

Ces cristaux présentent l'aspect de paillettes qui ressemblent à celles de chlorure de plomb, mais contiennent du carbone, comme le révèle l'essai à l'oxyde de cuivre. Nous les avons analysés en y dosant le plomb, le chlore ionique immédiatement précipitable par le nitrate d'argent, le chlore total après hydrolyse du radical monochloracétique (page 35), et le carbone suivant le procédé semi-micro-analytique de WAHL (24). Dans 334,0 grammes de ce produit, nous avons trouvé 1 atome-gramme de plomb ; 0,990 atome-gramme de chlore ionique ; 1,96 atome-gramme de chlore total et 1,96 atome-gramme de carbone. Il répond donc à la formule (**):



En faisant varier les proportions de chlorure et de monochloracétate de plomb mises en œuvre, nous avons toujours abouti au même composé.

Ce corps subit, de la part de l'eau, deux sortes de réactions :

- 1° Une hydrolyse analogue à celle des acéto-halogénures de plomb : en le dissolvant dans l'eau pure, on obtient un léger résidu d'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb . Cette réaction peut être empêchée en acidifiant la liqueur : 2 p. 100 d'acide monochloracétique suffisent ;
- 2° L'action de l'eau se fait également sentir, surtout à chaud sur l'halogène directement fixé au carbone. Le corps dissous se transforme pro-

(*) Nous avons opéré dans une jaquette thermostatique maintenue à 56 degrés par ébullition de l'acétone.

(**) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	62,04	0,28	61,78
Chlore ionique.....	10,51	0,06	10,55
Chlore total.....	20,90	0,09	21,10
Carbone :	7,08	0,10	7,14

gressivement en chlorure de plomb Cl_2Pb et glycolato-chlorure de plomb $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)\text{Pb}$ [(25) et page 37].

Ceci explique la nécessité d'opérer à une température d'environ 50 degrés pour préparer le monochloracéto-chlorure de plomb. Au-dessous de cette température, les quantités de chlorure et de monochloracétate de plomb dissoutes sont insuffisantes pour donner, par refroidissement, une masse notable de composé. En revanche, si l'on dissolvait les deux constituants dans l'eau à une température supérieure à 60 degrés, les paillettes formées n'auraient pas une composition fixe (*). On obtiendrait un mélange en proportions variables de monochloracéto-chlorure de plomb $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)\text{Pb}$ et de glycolato-chlorure de plomb $\text{Cl}(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)\text{Pb}$.

Ces deux corps, de formules analogues, sont d'ailleurs isomorphes : nous avons, en effet, pu faire cristalliser le monochloracéto-chlorure de plomb de sa solution sursaturée en amorçant avec quelques petits cristaux de glycolato-chlorure de plomb.

PARAGRAPHE II

ACTION DU BROMURE ET DE L'IODURE DE PLOMB SUR LE MONOCHLORACÉTATE DE PLOMB

Dans les mêmes conditions, le bromure de plomb se comporte apparemment comme le chlorure : en le dissolvant en présence de monochloracétate de plomb dans de l'eau maintenue à 56 degrés, puis en laissant le liquide se refroidir, nous avons obtenu un produit cristallisant en paillettes et qui laisse un léger résidu par dissolution dans l'eau pure.

L'analyse organique, le dosage du plomb et le dosage global des deux halogènes (voir méthode, page 35) nous ont montré que ce solide contient toujours deux atomes de carbone, un atome de chlore et un atome de brome par atome de plomb. Pourtant, si l'on dose l'halogène ionique, immédiatement précipitable par le nitrate d'argent, on obtient une masse variable contenant à la fois du chlorure et du bromure d'argent. On peut

(*) Nous avons contrôlé qu'on y trouve un peu moins d'un radical monochloracétique par atome de plomb, bien que celui-ci soit toujours exactement combiné à un atome de chlore ionique et à 2 atomes de carbone.

en conclure que les cristaux sont formés par un mélange de monochlor-acéto-bromure de plomb :



et de monobromacéto-chlorure de plomb :



L'hydrolyse à froid de ces cristaux laisse un résidu contenant en même temps de l'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb et de l'hydroxybromure de plomb Br HO Pb . Elle confirme l'existence en solution des ions chlore et des ions brome.

La permutation partielle d'un halogène par l'autre dans le radical organique apparaît plus nettement encore lorsqu'on dissout dans l'eau tiède de l'iodure de plomb et du monochloracétate de plomb : par refroidissement de la solution, nous avons obtenu un produit cristallin qui, redissous dans l'eau, a donné, avec le nitrate d'argent, un précipité imparfaitement soluble dans l'ammoniaque, donc contenant de l'iodure et du chlorure d'argent. Mais, à cette permutation, se superpose l'hydrolyse des radicaux halogéno-acétique (particulièrement facile avec l'acide mono-iodacétique), et les produits obtenus sont des mélanges de plusieurs sels.

(*) D'après l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes, ces corps présentent tous deux la composition centésimale suivante :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb.....	54,60	0,27	54,46
Carbone.....	6,40	0,05	6,32
Chlore.....	9,24	0,09	9,36
Brome.....	20,82	0,14	20,99

TROISIÈME PARTIE

Recherches en vue de parfaire la dissimulation du plomb dans ses combinaisons acétiques.

Nous avons été conduits, à plusieurs reprises, à regarder les dérivés acétiques et monochloracétiques du plomb comme des combinaisons moléculaires incomplètement dissociées en leurs constituants par dissolution dans l'eau, autrement dit des complexes imparfaits.

Ainsi, nous avons constaté que le chlorure de plomb (page 11), l'iodure de plomb (page 25), le bromure de plomb (page 28) sont beaucoup plus solubles dans les solutions aqueuses d'acétate de plomb que dans l'eau pure. Il en est de même pour ces trois halogénures de plomb dans les solutions aqueuses de monochloracétate de plomb (pages 45 et 47). Enfin, la solubilité de l'hydroxy-acétate de plomb $\text{HO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2$ et celle de l'hydroxy-monochloracétate de plomb $\text{HO}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_3\text{Pb}_2$ dans l'eau pure sont plus grandes que celles des sels neutres correspondants (page 39).

Ces faits montrent, dans ces composés, une tendance du plomb à la dissimulation vis-à-vis des ions halogène et des ions oxhydrile. Nous pouvons donc les considérer comme des complexes. En outre, la formation d'hydroxy-halogénures de plomb XHO Pb par hydrolyse instantanée à froid des acéto-, glycolato- et monochloracéto-halogénures de plomb apporte un argument complémentaire. Rappelons, en effet, que cette formation ne peut être attribuée à l'hydrolyse des halogénures de plomb (voir page 15).

Cependant, ces différents complexes sont assez facilement dissociables en leurs constituants : le plomb ne s'y trouve pas dissimulé à ses réactifs analytiques habituels. Nous avons donc cherché à obtenir des complexes plus stables.

Dans ce but, nous avons étudié l'action sur les combinaisons moléculaires précédentes, et plus particulièrement sur les acéto-halogénures de plomb, de composés organiques azotés : urée, pyridine, diphénylcarbazine, éthylènediamine.

Cette dernière base nous a conduits à des résultats intéressants. Ajoutée à des solutions de divers sels de plomb, elle provoque la dissimulation de ce métal à l'ion sulfurique. Ces expériences préliminaires feront l'objet du premier chapitre de cette troisième partie. Puis, dans le deuxième chapitre, nous examinerons plus spécialement l'action de l'éthylènediamine sur l'acétate de plomb. Nous sommes parvenus à isoler, à partir de l'acétate et des acéto-halogénures de plomb, des combinaisons cristallisées contenant de l'éthylènediamine : leur description fera l'objet du chapitre troisième. Enfin l'étude de l'hydrolyse des acéto-halogénures de plomb au moyen de solutions concentrées d'éthylènediamine — qui constituera le quatrième chapitre — nous a permis d'obtenir une nouvelle série de sels basiques de plomb. Ces derniers, comme ceux du chapitre précédents contribuent à nous renseigner sur la constitution des complexes, du plomb.

CHAPITRE I

ACTION DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE SUR QUELQUES SELS DE PLOMB

On peut dissimuler le plomb à certains de ses réactifs analytiques par action de l'éthylènediamine sur les sels de plomb, même ceux dérivant d'acides forts. Prenons, par exemple, 100 centimètres cubes d'une solution de nitrate de plomb à 5 p. 100. L'addition de 100 centimètres cubes d'une solution normale d'une base quelconque (soude, potasse, ammoniacque) provoque la précipitation complète d'oxyde de plomb hydraté, dont la composition est généralement représentée par la formule dualistique $3 \text{ PbO}, \text{H}_2\text{O}$. Il n'en est de même avec 100 centimètres cubes d'une solution normale d'éthylènediamine qu'à la condition formelle de verser lentement cette base dans la solution de nitrate de plomb. Mais, si nous opérons en sens inverse, c'est-à-dire si nous versons lentement 100 centimètres cubes de la solution de nitrate de plomb à 5 p. 100 dans 100 centimètres cubes de la solution normale d'éthylènediamine, le liquide, bien qu'alcalin, reste parfaitement limpide. Le plomb se trouve donc dissimulé à l'ion oxhydrile.

L'irréversibilité du phénomène constaté peut être attribuée à la formation d'une combinaison complexe dans le second cas, où chaque atome de plomb se trouve en présence d'un excès de molécules d'éthylènediamine.

Des observations analogues ont été faites à partir d'autres sels de plomb, notamment le chlorure, en solution saturée.

ACTION SUR L'ACÉTATE DE PLOMB

Cette tendance à la dissimulation du plomb par action de l'éthylènediamine, déjà manifeste dans le cas de sels comme le nitrate de plomb, se

trouve évidemment renforcée avec l'acétate de plomb qui donne facilement des combinaisons complexes.

Mélangions 100 centimètres cubes d'une solution d'acétate de plomb à 5 p. 100 et 100 centimètres cubes d'une solution alcaline normale. Si la base utilisée est de la soude ou de la potasse, il y a encore précipitation d'oxyde de plomb hydraté $3 \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$. Si c'est de l'ammoniaque, le précipité change de nature : c'est de l'hydroxy-oxy-acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}(\text{HO})_2\text{Pb}_3$. Enfin, si l'on emploie de l'éthylènediamine, le liquide reste limpide, quel que soit l'ordre dans lequel on mélange les deux solutions. La réversibilité du phénomène montre que le complexe formé présente une stabilité plus grande que dans le cas du nitrate.

Dans ce complexe, le plomb est dissimulé non seulement à l'ion oxydrique, mais également à l'ion sulfurique. L'addition d'acide sulfurique au mélange des solutions d'acétate de plomb et d'éthylènediamine précédent n'entraîne pas de précipitation de sulfate de plomb tant que le milieu reste alcalin, c'est-à-dire tant qu'il subsiste de l'éthylènediamine libre. De même, en versant 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate de potassium à 10 p. 100 dans la même liqueur, on n'en altère pas la limpidité. En ajoutant de l'éthanol, ce n'est pas du sulfate de plomb qui précipite (bien que sa solubilité soit plus faible en milieu hydro-alcoolique que dans l'eau pure), mais du sulfate de potassium.

Il résulte donc de ces diverses observations que l'addition d'éthylènediamine dans une solution d'acétate de plomb entraîne la dissimulation du plomb à la plupart de ses réactifs habituels.

ACTION SUR LES ACÉTO-HALOGÉNURES DE PLOMB

L'action de l'éthylènediamine sur les acéto-halogénures de plomb se manifeste qualitativement de deux façons :

- 1^o Disparition des phénomènes d'hydrolyse ;
- 2^o Dissimulation du métal à l'ion sulfurique.

Nous avons noté la facilité avec laquelle tous ces composés s'hydrolysent : ils ne peuvent exister en solution qu'en présence d'un excès d'acide acétique. Lorsqu'on neutralise la solution par de la soude ou de l'ammoniaque normales, le sel se décompose intégralement et il se forme l'hydroxy-halogénure de plomb correspondant en quantité calculée. Mais il n'en est plus de même avec l'éthylènediamine. Dissolvons 2 grammes d'acéto-chlorure de plomb dans 100 centimètres cubes d'eau contenant

5 p. 100 d'acide acétique. Le plomb est alors précipitable par l'ion sulfurique. Si l'on verse ce liquide dans une solution concentrée d'éthylènediamine (par exemple deux fois normale), on n'observe pas la précipitation habituelle d'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb . Si l'on ajoute encore à cette liqueur soit 10 centimètres cubes d'une solution de sulfate de potassium, soit un volume d'acide sulfurique insuffisant pour neutraliser toute l'éthylènediamine, sa limpidité persiste.

L'éthylènediamine renforce donc la stabilité du complexe qui n'est plus hydrolysable, et où le plomb est dissimulé non seulement à l'ion oxhydrile comme pour le nitrate, mais à l'ion sulfurique, comme pour l'acétate.

Les solutions acides d'acétate de plomb dans lesquelles on a dissous du bromure ou de l'iodure de plomb, versées dans des solutions concentrées d'éthylènediamine, se comportent d'une manière identique.

ACTION SUR LE MONOCHLORACÉTATE ET SUR LES MONOCHLORACÉTO-HALOGÉNURES DE PLOMB

L'éthylènediamine agit sur le monochloracétate de plomb comme sur l'acétate de plomb. Cent centimètres cubes d'une solution saturée de monochloracétate de plomb et 100 centimètres cubes d'une solution normale d'éthylènediamine peuvent être mélangés dans un ordre quelconque sans qu'il n'y ait précipitation, ni d'oxy-monochloracétate de plomb, ni d'oxyde de plomb hydraté. Tant que le milieu reste alcalin, le plomb y est dissimulé à l'ion sulfurique (essai au sulfate de potassium).

L'analogie peut être étendue aux solutions de monochloracétate de plomb dans lesquelles on a dissous du chlorure, du bromure ou de l'iodure de plomb.

ACTION SUR LES ACÉTATES BASIQUES ET SUR LES MONOCHLORACÉTATES BASIQUES DE PLOMB

Nous venons de voir que l'ion oxhydrile ne fait plus précipiter le plomb de la solution d'acétate de plomb ou de celle de monochloracétate de plomb en présence d'éthylènediamine. On comprend donc qu'« a fortiori » l'hydroxy-acétate de plomb $\text{HO}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Pb}_2$, ainsi que l'hydroxy-monochloracétate de plomb $\text{HO}(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_3\text{Pb}_2$, dont les solutions aqueuses sont déjà alcalines, présentent les mêmes caractères vis-à-vis de cette base organique.

L'oxy-monochloracétate de plomb $O(CH_2ClCO_2)_2Pb_3$, dont l'insolubilité à peu près complète a été signalée plus haut (page 41) se dissout facilement dans une solution d'éthylènediamine.

Ainsi traités, ces trois corps conduisent à des solutions où le plomb est dissimulé à l'ion sulfurique, tant que le milieu reste alcalin. Traitées par un égal volume d'une solution de sulfate de potassium à 10 p. 100, elles ne sont le siège d'aucune précipitation.

L'éthylènediamine agit d'une façon différente sur l'hydroxy-oxy-acétate de plomb : $(CH_3CO_2)_2O(HO)_2Pb_3$. Deux grammes de ce corps ne se dissolvent que partiellement dans 100 centimètres cubes d'une solution normale de cette base. Le solide résiduel, jaune orangé, ne contient plus de carbone. Le dosage du plomb nous a prouvé qu'il s'agit d'oxyde de plomb anhydre PbO (*).

Une partie du plomb est passée dans la solution et, comme pour les composés précédents, ce métal est dissimulé à l'ion sulfurique tant que le milieu reste alcalin. La pesée du résidu et l'analyse de la liqueur nous ont montré que, sur les trois atomes de plomb que comporte la formule de cet hydroxy-oxy-acétate de plomb, deux seulement passent en solution, le troisième restant à l'état d'oxyde de plomb.

ACTION DE L'ACÉTATE D'ÉTHYLÈNEDIAMMONIUM SUR L'ACÉTATE ET LES ACÉTO-HALOGÉNURES DE PLOMB

La dissimulation du plomb de l'acétate et des acéto-halogénures de plomb à ses réactifs habituels par action de l'éthylènediamine peut être également constatée en milieu neutre.

Prenons 50 centimètres cubes d'une solution deux fois normale d'éthylènediamine et neutralisons-la par addition de 50 centimètres cubes d'une solution deux fois normale d'acide acétique. Dans ce liquide, dissolvons 5 grammes d'acétate de plomb. Le métal se trouve encore dissimulé à l'ion sulfurique : par addition de 10 centimètres cubes d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de potassium, nous ne constatons aucune précipitation.

Toutefois, ce phénomène n'est observé qu'en solution concentrée. Si nous recommençons l'expérience avec des solutions d'acétate d'éthylène-

(*) Plomb trouvé : 92,70 p. 100 (calculé : 92,83 p. 100). Remarque : La coloration de ce résidu est analogue à celle de la litharge.

diammonium de plus en plus diluées, en mettant en œuvre la même masse de chaque substance, nous nous apercevons qu'il se produit un louche, puis une précipitation partielle. Un équilibre s'établit alors entre le plomb précipité à l'état de sulfate et celui qui reste en solution. Ainsi, en milieu neutre, la dissimulation du plomb à l'ion sulfurique n'est que progressive et exige qu'un atome de métal se trouve en présence d'un grand nombre de molécules d'acétate d'éthylènediammonium.

Traités par une solution deux fois normale d'éthylènediamine neutralisée par un égal volume d'une solution deux fois normale d'acide acétique, les acéto-halogénures de plomb conduisent également à des complexes stables. Ainsi, dans ce milieu, l'acéto-chlorure de plomb se dissout facilement, sans trace d'hydrolyse. Quant aux acéto-bromures ou à l'acéto-iodure de plomb, ils y laissent, par dissolution, des résidus d'hydroxy-halogénures de plomb de masses notablement moindres que ceux recueillis en traitant les mêmes quantités de sels par le même volume d'eau pure. Ces résidus disparaissent d'ailleurs complètement en chauffant le liquide et réapparaissent sous forme de beaux cristaux lorsqu'on le laisse refroidir. Dans les diverses solutions obtenues, le plomb ne précipite plus par addition d'une solution à 10 p. 100 de sulfate de potassium.

Nous pouvons conclure de l'ensemble de ces observations que l'éthylènediamine présente une action générale sur tous les composés du plomb. Cette base conduit à la formation de complexes labiles avec les sels d'acides forts et, avec l'acétate de plomb et les combinaisons qui en dérivent, à celle de complexes stables. Ces derniers ne sont plus hydrolysables, et le plomb s'y trouve dissimulé à la plupart de ses réactifs analytiques.

CHAPITRE II

ACTION DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE SUR L'ACÉTATE DE PLOMB

ÉTUDE QUANTITATIVE DE LA DISSIMULATION DU MÉTAL

Nous venons de voir que le mélange de solutions d'acétate de plomb et d'éthylènediamine provoque la formation d'une combinaison complexe. Nous nous sommes proposé d'étudier quantitativement la dissimulation du plomb dans ces conditions à l'ion sulfurique.

Nous sommes partis de deux solutions aqueuses contenant par litre : la première 0,216 molécule-gramme d'acétate de plomb et la seconde 0,300 molécule-gramme de sulfate de sodium. Ces deux solutions avaient été préparées avec de l'eau exempte de gaz carbonique. En mélangeant ces deux liqueurs à volumes égaux, le plomb était entièrement précipité à l'état de sulfate.

Dans 10 centimètres cubes de la solution d'acétate de plomb, nous avons versé un volume variable d'une solution 0,433 normale d'éthylènediamine. En ajoutant ensuite 10 centimètres cubes de la solution de sulfate de sodium, nous avons constaté que le précipité formé était d'autant moins abondant que le volume d'éthylènediamine versé était plus grand. De plus, ce précipité prend un aspect cailleboté que n'a pas le sulfate de plomb et, traité par l'acide acétique dilué, s'y redissout en quantité notable. Il a donc été nécessaire de déterminer quelle est dans ce précipité la proportion de sulfate de plomb, ainsi que celle des produits qui l'accompagnent ou s'y trouvent combinés.

Le mode opératoire est des plus simple : le précipité a été recueilli, séché et pesé dans un creuset en verre fritté. Il a été ensuite traité par une solution diluée d'acide acétique jusqu'à ce que la masse du solide desséché restant sur le creuset ne varie plus : nous avons vérifié par analyse que ce résidu est du sulfate de plomb. A chaque essai,

les liqueurs de lavage ont été réunies en vue d'y doser le plomb. Nous pouvons ainsi établir le bilan de la répartition du plomb entre la solution initiale, le précipité, son résidu et la partie soluble dans l'acide acétique.

Les résultats de cette étude ont été consignés dans le diagramme 7.

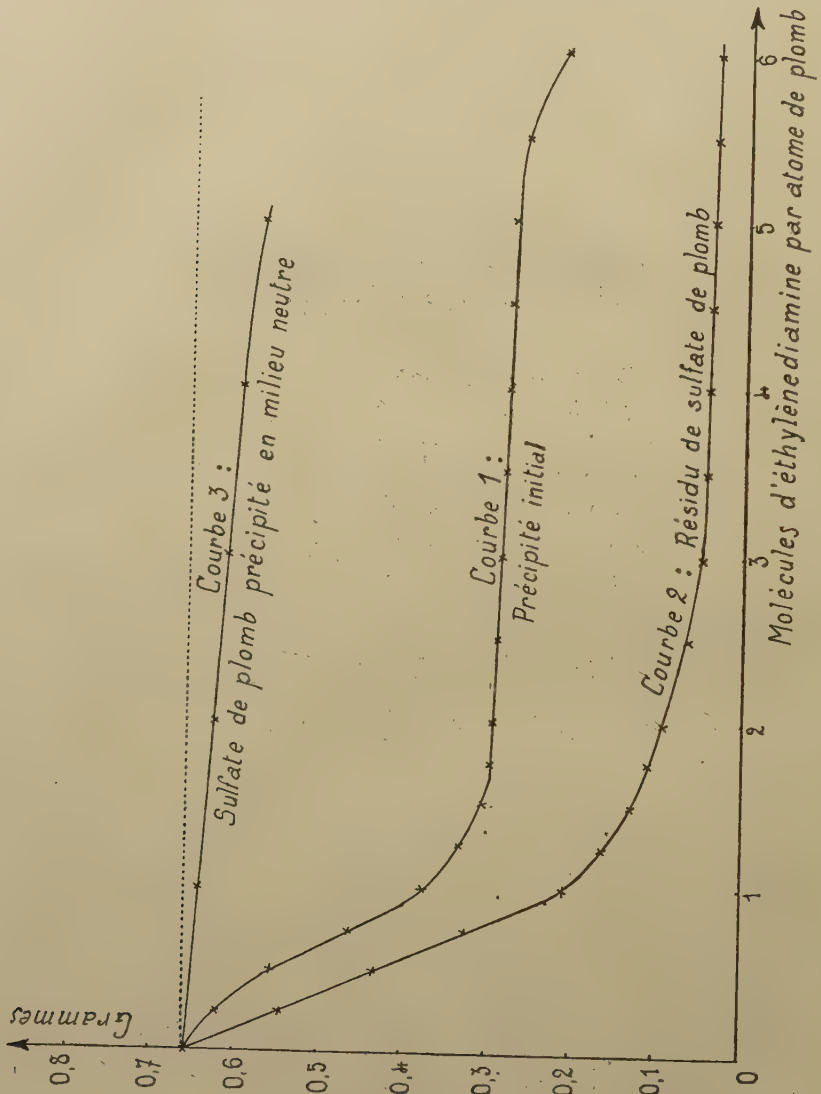


Diagramme 8.

Nous y avons porté en abscisses la composition de la phase liquide (nombre de molécules-grammes d'éthylènediamine introduites par atome-gramme de plomb) et en ordonnées :

Pour la courbe 1 : la masse de précipité initial desséché ;

Pour la courbe 2 : la masse du résidu de sulfate de plomb après le traitement par l'acide acétique.

Ces deux courbes ont une grande analogie d'allure. Elles représentent des fonctions d'abord rapidement décroissantes, jusqu'à une abscisse d'environ 1. Notons que cette branche de la courbe 2 est rectiligne et qu'en la prolongeant on aboutit au point 1,5 de l'axe des abscisses, soit 3 molécules d'éthylènediamine pour deux atomes de plomb (*). Au delà de l'abscisse 1,5 environ, ces fonctions ne sont plus que très lentement décroissantes. Pour 6 molécules d'éthylènediamine par atome de plomb, il reste encore un léger résidu de sulfate de plomb contenant 6 p. 100 du plomb mis en œuvre. La dissimulation du métal à l'ion sulfurique, bien que très poussée, n'y est donc pas encore complète.

Les deux parties de chaque courbe traduisent des aspects différents du phénomène étudié. Ceux-ci se retrouvent dans la composition du précipité qui a été établie en déterminant la teneur en plomb de la partie « soluble » dans l'acide acétique.

Tant que la quantité d'éthylènediamine est inférieure à une molécule par atome de plomb, cette teneur est de 92,4 p. 100 : il ne peut donc s'agir que d'oxyde de plomb anhydre PbO (calculé : 92,8 p. 100). Mais, bien que cet oxyde anhydre constitue près de la moitié du précipité initial, on n'y retrouve pas la couleur jaune orangé ni aucun des aspects physiques de l'oxyde de plomb OPb . Il faut donc admettre qu'il ne s'y trouve pas à l'état libre. La formule de sa combinaison avec le sulfate de plomb anhydre ne peut être établie puisqu'il est mélangé en proportions variables avec du sulfate de plomb (**).

Lorsque le rapport des nombres de molécules d'éthylènediamine et d'acétate de plomb est plus grand que 1, la composition de la partie soluble du précipité évolue. A partir de la valeur 1,5 de ce rapport, sa teneur en plomb se fixe à 90,6 p. 100, soit celle de l'oxyde de plomb hydraté $3 PbO, H_2O$ (plomb calculé : 90,4 p. 100). Le précipité initial est donc alors un mélange de sulfate de plomb et d'oxyde de plomb

(*) Remarque : cette proportion est précisément celle que nous avons trouvée dans la composition du complexe contenant de l'acétate de plomb et de l'éthylènediamine, que nous avons isolé à l'état cristalin, et que nous décrivons page 67.

(**) Du fait de la combinaison de l'oxyde de plomb avec le sulfate, la quantité de plomb restant à l'état d'ions Pb^{++} est de beaucoup inférieure à celle que laisse prévoir la masse de sulfate de plomb résiduel.

hydraté, libre ou combiné (*). Avec un grand excès d'éthylènediamine, nous avons constaté que la composition du précipité demeure incompatible avec celle d'un corps pur.

Des essais analogues ont été effectués en remplaçant l'éthylènediamine par son acétate (solution titrée d'éthylènediamine exactement neutralisée par le volume calculé d'acide acétique titré) : nous avons constaté que la dissimulation du plomb à l'ion sulfurique est faible. Le précipité est uniquement constitué de sulfate de plomb. Les variations de sa masse en fonction de la composition de la liqueur sont représentées par la courbe 3 du diagramme 8.

(*) Remarquons que le sulfate basique de plomb, $\text{SO}_4\text{Pb}_2\text{O}(\text{HO})$ décrit plus loin (p. 72), combinaison de sulfate de plomb et d'oxyde de plomb hydraté : $\text{SO}_4\text{Pb}, 3 \text{PbO}, \text{H}_2\text{O}$, peut être l'un des constituants du mélange.

CHAPITRE III

ISOLEMENT DE COMBINAISONS CRISTALLISÉES CONTENANT DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE

Nous avons montré dans les deux précédents chapitres qu'en présence d'éthylènediamine en quantité suffisante la dissimulation du plomb de ses dérivés acétiques à l'ion sulfurique est complète. Nous nous proposons maintenant de décrire les méthodes qui nous ont permis d'isoler des complexes cristallisés.

Cette préparation s'est heurtée à un grand nombre de difficultés tenant principalement :

1° A l'extrême solubilité de tous les sels de plomb dans les solutions très concentrées d'éthylènediamine ;

2° A l'instabilité des cristaux obtenus, dès qu'on les a séparés de leur liqueur-mère.

Après de nombreuses tentatives, nous avons réussi à isoler de sa solution aqueuse une première combinaison dérivée de l'acétochlorure de plomb (paragraphe 1). Les difficultés rencontrées nous ont amené à rechercher un milieu solvant plus favorable. Les résultats obtenus avec l'acétochlorure seront exposés dans le paragraphe 2. L'extension de ce procédé au cas de l'acéto-bromure et de l'acétate de plomb fera l'objet du paragraphe 3.

PARAGRAPHE I

ISOLEMENT EN MILIEU AQUEUX D'UNE COMBINAISON DÉRIVÉE DE L'ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

Lorsqu'on verse une solution peu concentrée d'acéto-chlorure de plomb dans une solution concentrée d'éthylènediamine, il se forme dans

la liqueur une combinaison qui n'est plus hydrolysable et où le plomb est dissimulé à l'ion sulfurique (page 52). Ce complexe, qui est très soluble, ne pourra cristalliser de cette solution trop diluée.

En prenant une solution plus concentrée d'acéto-chlorure de plomb (par exemple à 7 p. 100), nous avons constaté la formation d'un précipité jaune, produit d'hydrolyse (*), que nous avons filtré.

Pour concentrer plus encore la solution, il ne nous a pas été possible d'opérer à chaud, car, même à 50 degrés, un précipité troublait à nouveau le liquide. Il nous a donc fallu laisser évaporer lentement la liqueur à froid, dans un dessiccateur à vide contenant du chlorure de calcium. La solution est devenue extrêmement visqueuse en même temps qu'elle prenait une coloration jaune. Lorsqu'elle s'est trouvée réduite à un très petit volume, de beaux cristaux prismatiques, à section hexagonale, se sont formés. Nous les avons soigneusement essorés, puis laissés dans le vide sur anhydride phosphorique, dans le but d'éliminer à la fois l'eau et l'éthylènediamine^e retenues.

Le solide ainsi obtenu contient du plomb, du chlore, du carbone et de l'azote ; il se dissout partiellement dans l'eau en rendant la solution fortement alcaline et en laissant un résidu d'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb .

L'analyse de divers échantillons ainsi préparés nous a montré que leur composition n'est pas constante. Nous avons remarqué toutefois que, par gramme de substance, les nombres de milliatomes-grammes de plomb et de chlore sont toujours très peu différents. Voici quelques résultats :

	Milliatomes-grammes	
	de plomb par gramme de substance.	de chlore par gramme de substance.
Premier échantillon.....	2,476	2,490
Deuxième échantillon.....	2,265	2,278
Troisième échantillon	2,501	2,492

Il s'agit donc d'un composé défini dont les cristaux sont souillés de quantités variables d'éthylènediamine (ou de son acétate), en raison de la forte viscosité du milieu d'où on les extrait. La méthode des restes

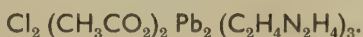
(*) Nous préciserons plus loin (chapitre IV) les raisons qui nous ont amenés à considérer ce solide comme un mélange de deux chlorures basiques de plomb, de formules respectives : Cl HO Pb et Cl O (HO) Pb_2 .

n'est pas applicable faute de pouvoir faire varier la composition de la liqueur-mère d'une façon suffisante.

Nous avons dû rechercher un solvant qui nous permît d'éliminer l'impureté. L'acétone ou les corps qui possèdent un radical oxhydrile (eau, éthanol, propanol, butanol), décomposant le sel à purifier en donnant de l'hydroxy-chlorure de plomb ClHOPb , ne pouvaient convenir. Le seul liquide retenu a été l'oxyde d'éthyle anhydre : le sel de plomb y était insoluble et inattaqué, alors que l'éthylènediamine s'y dissolvait.

Le mode opératoire adopté a été le suivant : les cristaux, bien essorés, ont été desséchés dans le vide sur anhydride phosphorique, puis pulvérisés dans un petit mortier et laissés à nouveau deux jours dans le vide sur anhydride phosphorique. La poudre a été ensuite épuisée à l'oxyde d'éthyle anhydre jusqu'à ce que le liquide siphonnant ne contint plus de trace d'éthylènediamine. Enfin, le produit a été séparé de l'oxyde d'éthyle retenu à l'abri de l'humidité atmosphérique.

Nous avons trouvé par analyse complète de cette substance que 393,5 grammes contenaient 1 atome-gramme de plomb, 0,997 atome-gramme de chlore, 5,05 atomes-grammes de carbone et 2,996 atomes-grammes d'azote, ce qui nous a permis de lui attribuer la formule (*) :



Ce produit se dissout dans l'eau, en laissant un résidu blanc d'hydroxy-chlorure de plomb ClHOPb , tandis que la solution présente une réaction fortement alcaline.

PARAGRAPHE II

RECHERCHE D'UN MILIEU D'ISOLEMENT PLUS FAVORABLE

La précédente méthode de préparation présente trois inconvénients principaux :

1° La lente évaporation à froid de la liqueur, opération qui exige plusieurs semaines ;

(*) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 2 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	52,65	0,23	52,89
Chlore	8,98	0,05	9,05
Carbone	15,41	0,11	15,32
Azote	10,66	0,07	10,73

2° L'obtention de cristaux dans un milieu contenant un grand excès d'éthylènediamine, nécessitant une purification au moyen d'oxyde d'éthyle anhydre ;

3° L'impossibilité de généralisation à d'autres composés acétiques du plomb.

Nous avons espéré éviter ces inconvénients en opérant avec des solutions d'éthylènediamine moins concentrées, mais la très grande viscosité du liquide après évaporation partielle s'opposait à la cristallisation du produit. Mélangeons, en effet, des volumes égaux de solutions d'acétate de plomb (ou de ses dérivés) et d'éthylènediamine, de concentrations moléculaires convenables et du même ordre de grandeur (*). En évaporant par ébullition, la viscosité du liquide augmente et nous aboutissons à une pâte très consistante, une espèce de gomme transparente, sans la moindre trace de cristallisation.

Nous avons recherché un autre milieu solvant. En remplaçant l'eau par de l'éthanol, du butanol, du pentanol, de la pyridine ou de l'acétone, on obtient une gomme en tout point semblable, en raison de l'extrême solubilité du produit. Ne trouvant pas de solvant pur qui convienne, il faut recourir à un mélange de deux liquides dont l'un ne dissout pas le composé. Nous avons vu dans le paragraphe précédent que l'oxyde d'éthyle anhydre répond à cette dernière condition. Mélangé à du butanol, il nous a permis d'obtenir directement des produits bien cristallisés et, en premier lieu, un dérivé de l'acéto-chlorure de plomb.

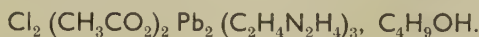
Voici le mode opératoire qui, après de nombreuses expériences, nous a semblé le meilleur pour isoler ce composé. Dissoudre d'abord 7,6 grammes d'acétate de plomb (0,02 molécule-gramme) dans 110 centimètres cubes d'une solution aqueuse 2,35 normale d'éthylènediamine (soit 0,13 molécule-gramme). Puis mélanger cette liqueur avec une solution contenant 0,02 molécule-gramme d'acide chlorhydrique neutralisé par le volume calculé d'éthylènediamine. Il apparaît alors un précipité jaune (**). Après filtration, concentrer le liquide par ébullition : il prend alors une coloration jaune et sa viscosité devient très grande. Diluer ensuite avec du butanol, puis concentrer jusqu'à apparition de fumées blanches. En ajoutant à nouveau du butanol et en recommençant trois fois l'opération, l'eau, plus volatile que l'alcool, se trouve complètement chassée. L'addition d'oxyde d'éthyle anhydre en quantité suffisante produit une bouillie microcristalline au sein d'un liquide jaune peu visqueux. Essorer, puis laver la masse cristalline blanche à l'oxyde d'éthyle anhydre afin d'éliminer le butanol et l'éthylène diamine retenus.

(*) Si la solution contient des ions halogène, nous constatons encore en la faisant bouillir qu'il se forme des hydroxy-halogénures de plomb insolubles. Mais cela n'intéresse qu'une faible partie du plomb et, par concentration, le précipité finit par se redissoudre complètement.

(**) Ce précipité doit être considéré comme un mélange de deux hydroxy-chlorures de plomb (Cf. note page 62).

De la liqueur-mère, qui contient encore une notable quantité de plomb, on peut extraire des cristaux semblables par addition d'une nouvelle quantité d'oxyde d'éthyle anhydre.

Le produit ainsi obtenu contient un atome de chlore et 3 atomes d'azote par atome de plomb, comme celui préparé par la première méthode (page 63). Mais 430,4 grammes, au lieu de 393,5, renferment 1 atome-gramme de plomb. Cette différence est imputable à une demi-molécule de butanol par atome de plomb. Cette même masse contient, en effet, 0,997 atome-gramme de chlore, 3,028 atomes-grammes d'azote, 7,014 atomes-grammes de carbone, 20,97 atomes-grammes d'hydrogène et (dosé par différence) 2,45 atomes-grammes d'oxygène. On aboutit donc à la formule (*) :



Ce corps est décomposé partiellement par l'eau en hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb et éthylènediamine libre, qui confère à la solution une réaction alcaline et dissimule une partie du plomb à l'ion sulfurique.

PARAGRAPHE III

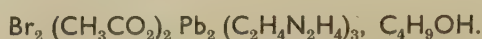
ISOLEMENT DE COMBINAISONS DÉRIVÉES DE L'ACÉTO-BROMURE ET DE L'ACÉTATE DE PLOMB

Étant parvenus à isoler un composé de formule définie à partir de l'acéto-chlorure de plomb, nous avons cherché à étendre la méthode à la préparation de combinaisons dérivées de l'acéto-bromure et de l'acétate de plomb.

(*) Résultats de l'analyse de 4 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	48,14	0,21	48,34
Chlore	8,22	0,05	8,27
Carbone	19,81	0,18	19,59
Azote	9,85	0,08	9,79
Hydrogène.....	4,87	0,06	4,66
Oxygène (par diffé- rence)	9,11	—	9,35

Reprenant la même solution d'acétate de plomb dans l'éthylènediamine, nous avons utilisé une solution de 0,02 molécule-gramme d'acide bromhydrique (neutralisé par le volume calculé d'éthylènediamine) à la place de la solution d'acide chlorhydrique de la préparation précédente. En suivant rigoureusement le même mode opératoire, nous avons abouti à un sel en tout point comparable à celui décrit ci-dessus. 475, 6 grammes de ce corps contenaient 1 atome-gramme de plomb, 0,995 atome-gramme de brome, 3,037 atomes-grammes d'azote, 7,09 atomes-grammes de carbone et 2,464 atomes-grammes d'oxygène, d'où la formule (*) :



Traité par l'eau, ce corps se décompose en hydroxy-bromure de plomb BrHOPb et éthylènediamine libre, qui dissimule encore une partie du plomb à l'ion sulfurique.

Nous avons pu également préparer un sel du même type dérivant de l'acétate de plomb. A cet effet, nous avons, à nouveau, pris la solution de 0,02 molécule-gramme d'acétate de plomb dans les 110 centimètres-cubes d'éthylènediamine 2,35 normale. Après concentration, remplacement de l'eau par du butanol anhydre et addition d'oxyde d'éthyle comme précédemment, nous avons encore obtenu un sel blanc que nous avons bien essoré et lavé à l'oxyde d'éthyle anhydre.

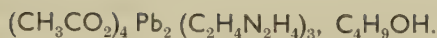
D'après l'analyse, 457,3 grammes de ce corps contenaient 1 atome-gramme de plomb, 2,98 atomes-grammes d'azote et 9,20 atomes-grammes de carbone. Nous pouvions donc lui attribuer la formule (**):

(*) Résultats de l'analyse de 4 échantillons provenant de 2 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	43,56	0,15	43,79
Brome	16,72	0,08	16,88
Carbone	17,90	0,11	17,75
Azote	8,94	0,06	8,87
Hydrogène.....	4,59	0,23	4,22
Oxygène (par diffé- rence)	8,29	—	8,49

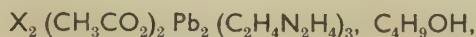
(**) Résultats de l'analyse de 4 échantillons provenant de 2 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	45,31	0,20	45,81
Carbone	24,14	0,12	23,89
Azote	9,14	0,05	9,29
Hydrogène.....	6,06	0,13	5,09



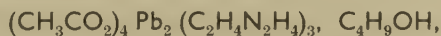
Il se dissout instantanément dans l'eau sans laisser de résidu et l'alcalinité de la solution prouve encore la présence d'éthylènediamine. Par addition de sulfate de potassium, une partie seulement du plomb précipite à l'état de sulfate de plomb.

Remarquons que les trois dernières combinaisons acétiques du plomb, contenant de l'éthylènediamine, répondent à la formule générale :



X représentant un atome de chlore ou de brome, ou encore un radical acétique.

Puisque l'éthylènediamine dissimule le plomb à l'ion sulfurique, nous avons tenté de préparer par la même méthode la combinaison sulfurique correspondante. Lors de l'addition à froid de la solution de sulfate d'éthylènediammonium, le liquide est resté limpide. A chaud, une précipitation est apparue (*), qui n'affectait qu'une partie du plomb et des ions sulfurique de la solution. Mais, au moment de la substitution de l'eau par le butanol, la totalité des ions sulfurique s'est trouvée complètement éliminée du liquide, sous forme de sulfate d'éthylènediammonium cristallisé. Par addition d'oxyde d'éthyle anhydre à la liqueur, nous avons à nouveau obtenu le corps de formule :



dont la composition a été établie par une nouvelle analyse.

(*) Nous montrerons dans le prochain chapitre que ce solide blanc, partiellement soluble dans l'acide acétique dilué, en laissant un résidu insoluble de sulfate de plomb, est un hydroxy-oxy-sulfate de plomb répondant à la formule : $\text{SO}_4 [\text{Pb}_2 \text{O} (\text{HO})]_2$.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES PRODUITS D'HYDROLYSE DES COMPOSÉS ACÉTIQUES DU PLOMB

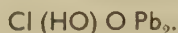
Au cours de la préparation des complexes acétiques du plomb, nous nous sommes heurtés à des réactions d'hydrolyse à tel point que, dans certains cas, il était nécessaire d'éliminer complètement l'eau. Il est légitime d'imaginer qu'il existe une certaine parenté entre la nature du produit d'hydrolyse et celle du composé dont il provient.

Nous avons donc retenu parmi ces produits ceux dont la formation nous est apparue des plus caractéristique. Tel est le cas de ceux de l'acéto-chlorure de plomb, dont la nature dépend du milieu dans lequel on opère. Nous avons pu mettre ce fait en évidence en étudiant l'action de solutions aqueuses d'éthylènediamine sur l'acéto-chlorure de plomb cristallisé.

Dans la première partie (chapitre I), nous avons vu que l'eau pure décomposait ce produit en laissant un résidu d'hydroxy-chlorure de plomb de formule brute Cl HO Pb . Il en est de même avec des solutions d'éthylènediamine très diluées. Par contre, dans des solutions très concentrées de cette base, l'action de l'eau conduit à la formation d'un autre composé.

Versons quelques centimètres cubes d'une solution d'éthylènediamine à 33 p. 100 sur quelques grammes d'acéto-chlorure de plomb cristallisé. En agitant, il se forme une pâte qui se dissout progressivement. Si nous ajoutons alors de l'eau goutte à goutte, un solide jaune clair précipite. Nous l'avons desséché dans le vide, à froid, sur anhydride phosphorique, puis nous y avons dosé le plomb et le chlore. Nous avons trouvé que

478,4 grammes de cette substance contenaient 2 atomes-grammes de plomb et 1,004 atome-gramme de chlore, d'où la formule (*) :

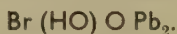


Cet hydroxy-oxy-chlorure de plomb, qui n'a jamais été décrit, est insoluble dans l'eau. Porté dans une étuve à 130 degrés (avant ou après la dessiccation à froid), il devient jaune vif sans qu'il y ait modification de sa composition centésimale. Ce changement de coloration ne traduit donc pas une réaction chimique (par exemple une déshydratation), mais plutôt l'existence de deux variétés allotropiques.

On peut en modifier le mode de préparation. Au liquide qui résulte du traitement de l'acéto-chlorure de plomb par l'éthylènediamine à 33 p. 100, ajoutons goutte à goutte non plus de l'eau, mais de l'éthanol anhydre ou de l'acétone. Le précipité obtenu a la même composition que le précédent. Il s'agit donc bien d'un composé défini. En outre, les Röntgen-grammes de diffraction de ce solide sont entièrement différents de ceux de l'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb .

Ce phénomène d'hydrolyse n'est pas particulier à l'acéto-chlorure de plomb $\text{Cl (CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2, 3/2 \text{H}_2\text{O}$. Nous l'avons retrouvé avec les autres acéto-halogénures de plomb $\text{X (CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2$. Nous avons alors abouti à d'autres composés nouveaux d'un type analogue, dans lesquels le chlore était remplacé par du brome ou par de l'iode.

Ainsi avons-nous traité de la même manière l'acéto-bromure de plomb $\text{Br (CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2$ par la solution aqueuse d'éthylènediamine à 33 p. 100. Après addition d'eau, d'éthanol anhydre ou d'acétone à la liqueur, nous avons encore obtenu un précipité jaune clair, dont 528,6 grammes contenaient 2 atomes-grammes de plomb et 1,007 atome-gramme de brome. C'était donc un hydroxy-oxy-bromure de plomb de formule (**):



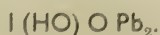
(*) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	86,6	0,21	86,2
Chlore	7,40	0,03	7,34

(**) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	p. 100.	p. 100.	p. 100.
Plomb	78,4	0,2	78,6
Brome	15,23	0,05	15,16

Nous avons aussi opéré d'une manière identique avec l'acéto-iodure de plomb I (CH_3CO_2)₂ Pb₂. Le précipité obtenu présentait une coloration jaune plus claire que celle de l'hydroxy-iodure de plomb IHOPb. Nous avons trouvé 2 atomes-grammes de plomb et 1,000 atome-gramme d'iode dans 572,4 grammes de ce produit. Sa formule était donc (*) :



Les trois nouveaux composés que nous venons de décrire présentent une complète analogie de formules : on retrouve chez chacun d'eux le groupement monovalent (HO) O Pb₂, lié à un atome d'halogène. Leurs propriétés sont aussi très voisines. Leur coloration jaune clair s'intensifie par chauffage à plus de 100 degrés, sans modification de composition centésimale. Les Röntgengrammes de diffraction de l'hydroxy-oxy-bromure de plomb sont semblables à ceux de l'hydroxy-oxy-chlorure ; ceux de l'hydroxy-oxy-iodure s'en distinguent légèrement, les atomes d'iode intervenant dans la diffraction.

En résumé, l'hydrolyse des combinaisons halogéno-acétiques du plomb conduit à la formation de deux séries de composés. En solutions d'éthylènediamine très diluées, nous obtenons un hydroxy-halogénure de plomb, XHOPb, et, au contraire, en solutions d'éthylènediamine très concentrées, un hydroxy-oxy-halogénure de plomb, X (HO) O Pb₂. Pour des solutions d'éthylènediamine de concentrations progressivement croissantes, la nature des produits d'hydrolyse évolue. Ils contiennent un nombre d'atomes de plomb par atome d'halogène qui croît d'une façon continue de 1 à 2 (**). Ce sont des mélanges des deux produits d'hydrolyse précédents, mélanges que nous avons également rencontrés lors de la préparation des composés cristallisés dérivés des acéto-halogénures de plomb et contenant de l'éthylènediamine (pages 62 et 64).

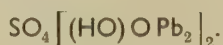
A cette série d'hydroxy-oxy-sels de plomb, il convient de rattacher le solide blanc qui précipite par chauffage d'un mélange de solutions d'acétate de plomb dans l'éthylènediamine et de sulfate d'éthylènediammo-

(*) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
	—	—	—
Plomb	72,4	0,2	72,3
Iode.....	22,18	0,06	22,15

(**) Par exemple, pour une solution d'éthylènediamine environ deux fois normale, on aboutit à un solide qui contient 1,65 atome de plomb par atome de chlore.

nium (page 67). Ce produit, attaqué par l'acide acétique dilué, laisse un résidu de sulfate de plomb, que nous avons dosé. En déterminant, par ailleurs, la quantité de plomb passée en solution, nous avons trouvé dans 1.000 grammes du produit initial : 4 atomes-grammes de plomb et 1,02 radical-gramme sulfurique. Il répond donc à la formule (*) :



Enfin, de ces composés, nous pouvons rapprocher un hydroxy-oxyde de plomb décrit par SCHAFFNER (41) et LUDEKING (42), dont la molécule de formule $(\text{HO})_2 \text{O Pb}_2$ contient le même groupement monovalent $(\text{HO}) \text{O Pb}_2$.

(*) Résultats de l'analyse de 4 échantillons :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
	—	—	—
Plomb	82,9	0,3	83,5
Radicaux sulfurique .	10,03	0,08	9,87

QUATRIÈME PARTIE

Constitution des combinaisons acétiques du plomb.

Nous avons étudié jusqu'ici les modes de préparation et les propriétés d'un certain nombre de combinaisons acétiques du plomb : acéto-halogénures, monochloracéto-halogénures, hydroxy-acétates, hydroxy- et oxy-monochloracétates, et nous avons montré que le plomb de ces composés se dissimule à certains de ses réactifs habituels, en particulier sous l'influence de l'éthylènediamine. Nous nous proposons maintenant d'établir leur constitution.

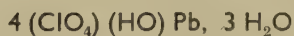
Pour résoudre cette question, il nous a semblé commode de rechercher d'abord la constitution des produits les plus simples : hydroxy-halogénures et hydroxy-oxy-halogénures de plomb, ce qui fera l'objet de notre premier chapitre. Les résultats ainsi obtenus nous aideront à comprendre la nature des combinaisons dont ils dérivent par hydrolyse. L'existence en solution des acéto-halogénures de plomb sera plus spécialement étudiée dans le deuxième chapitre. Nous en déduirons (chapitre III) une classification générale des complexes acétiques du plomb. Enfin, dans le dernier chapitre, nous tenterons une représentation électronique de leur constitution.

CHAPITRE I

CONSTITUTION DES PRODUITS D'HYDROLYSE DES COMBINAISONS HALOGÉNO-ACÉTIQUES DU PLOMB

L'hydrolyse des combinaisons halogéno-acétiques du plomb conduit, suivant le milieu dans lequel on opère, à la formation de deux sortes de composés : des hydroxy-halogénures de plomb de formule brute $X(HO)Pb$ ou des hydroxy-oxy-halogénures de plomb $X(HO)O Pb_2$ (Troisième partie, chapitre IV). Les uns comme les autres doivent être considérés comme des complexes insolubles.

Étudions d'abord les hydroxy-halogénures de plomb en les rattachant aux hydroxy-sels de plomb déjà connus. Parmi ceux-ci, WEINLAND et STROH (11) distinguèrent l'hydroxy-perchlorate (*)



en raison de sa grande solubilité dans l'eau — propriété rare pour un sel basique. Ils en dissolurent une masse contenant 0,02 atome-gramme de plomb dans un litre d'eau et constatèrent que cette solution présentait la même électro-conductibilité (à 2 p. 100 près) qu'une solution contenant 0,01 molécule-gramme de nitrate de baryum par litre. A ces dilutions, l'ionisation des solutions était presque totale. D'autre part, les mobilités des ions présents étant du même ordre de grandeur, l'identité de ces électro-conductibilités impliquait la présence d'un même nombre d'ions dans un égal volume de ces deux solutions, une molécule d'hydroxy-perchlorate de plomb contenant deux atomes de plomb et donnant

(*) La découverte de ce composé est due à MARGNAC (43), qui le préparait en traitant de l'oxyde de plomb par la quantité calculée d'acide perchlorique. C'est le mode de préparation utilisé également par WEINLAND et STROH.

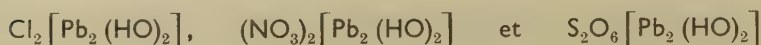
naissance à trois ions. Ils considérèrent donc ce composé comme le perchlorate d'un cation complexe diplombo-dioxyhydrile :



L'existence de ce cation se trouve confirmée :

- 1° Par la non-alcalinité de la solution d'hydroxy-perchlorate de plomb qui prouve que l'ionisation de ce composé ne produit pas d'ions oxyhydrile ;
- 2° Par la possibilité de réactions de double décomposition.

En traitant la solution aqueuse d'hydroxy-perchlorate de plomb par des sels de sodium, WEINLAND et STROH ont, en effet, obtenu le chlorure, le nitrate, le dithionate et le nitroprussiate du même cation complexe. Les trois premiers composés :

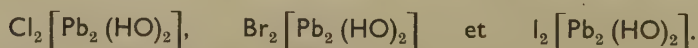


étaient insolubles dans l'eau. Quant au dernier, de formule :



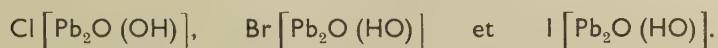
ses cristaux cubiques, de coloration brun rouge, se dissolvaient dans l'eau, et l'électro-conductibilité de leur solution était conforme à celle d'un cation contenant deux atomes de plomb.

Nous avons également préparé cet hydroxy-perchlorate de plomb par la même méthode. La composition du produit obtenu était conforme à la formule que lui assignèrent WEINLAND et STROH. En ajoutant à sa solution aqueuse du chlorure, du bromure ou de l'iodure de sodium, nous avons retrouvé les hydroxy-chlorure, -bromure et -iodure de plomb de formule brute générale X HO Pb . L'identité de ces trois précipités et des produits de l'hydrolyse des acéto-halogénures, des mono-chloracéto-halogénures et des glycolato-halogénures de plomb a été vérifiée par celle de leurs Röntgengrammes de diffraction. Il apparaît donc que ces résidus d'hydrolyse sont les chlorure, bromure et iodure du cation complexe diplombo-dioxyhydrile, de formules respectives :



Rappelons, d'autre part, que les hydroxy-oxy-halogénures de plomb

sont des composés définis de propriétés semblables (page 71) et de formules analogues à celle de l'hydroxy-oxy-sulfate de plomb (page 72). L'hypothèse la plus simple consiste à les regarder comme les halogénures du cation monovalent diplombo-oxy-oxhydrile :



Cette manière de voir se trouvera confirmée dans le chapitre III.

CHAPITRE II

RECHERCHES COMPLÉMENTAIRES SUR LA CONSTITUTION DES ACÉTO-HALOGÉNURES DE PLOMB

Nous avons déjà réuni dans la première partie de ce travail un certain nombre de renseignements sur la constitution des acéto-halogénures de plomb. La plus grande solubilité des halogénures de plomb dans les solutions aqueuses d'acétate de plomb que dans l'eau pure (pages 14, 24 et 29) dénote une tendance du plomb à la dissimulation vis-à-vis des ions halogène. De plus, la formation d'hydroxy-halogénures de plomb par mélange de solutions d'acétate de plomb et d'halogénures de plomb (pages 14, 23 et 27) (*) ne peut être imputée qu'à l'hydrolyse d'une combinaison complexe (p. 15).

Au cours du précédent chapitre, nous avons établi que les produits d'hydrolyse des acéto-halogénures de plomb sont les halogénures de cations complexes. Leur constitution s'apparente nécessairement à celle des acéto-halogénures dont ils dérivent.

Des mesures de conductibilité électrique de mélanges de solutions aqueuses d'acétate et d'halogénures de plomb viennent confirmer l'existence de combinaisons complexes.

La production de combinaisons intermédiaires par mélange de deux solutions salines diluées peut être décelée par des mesures d'électro-conductibilité. Cette grandeur est, en effet, approximativement additive dans les mélanges. S'il n'y a aucune réaction chimique entre les constituants, la conductibilité électrique d'un mélange est une fonction linéaire de la concentration de l'un d'eux. S'il y a, au contraire, réaction chimique avec formation d'ions complexes, le nombre d'ions diminue lors du mélange, et ces ions sont moins mobiles. Il en résulte une diminution de

(*) De plus, KARAOGLANOV (44 et 45) a retrouvé des produits identiques par mélanges de solutions d'halogénures de plomb et d'acétate de potassium, ou d'acétate de plomb et d'halogénures de sodium.

la conductibilité électrique par rapport à la valeur que prévoit la règle d'additivité. C'est ce que nous avons observé dans le cas de mélanges de solutions aqueuses diluées d'acétate et de chlorure de plomb.

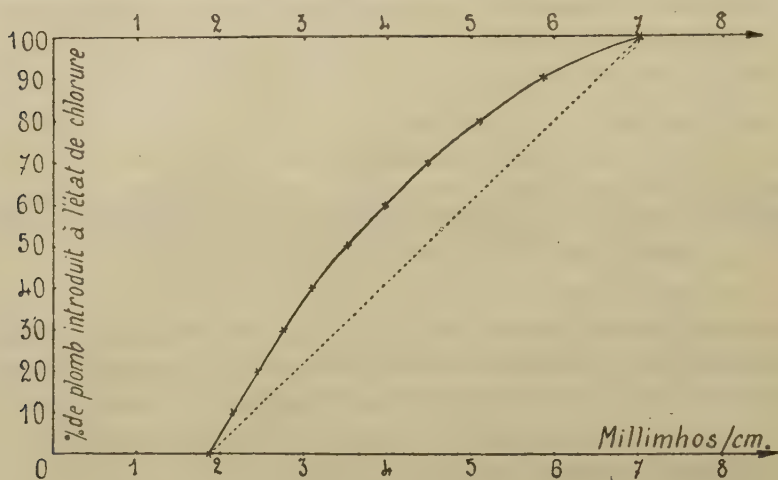


Diagramme 9.

Nous avons mélangé en toutes proportions des solutions de ces deux sels contenant 0,03 atome-gramme de plomb par litre (le solvant étant

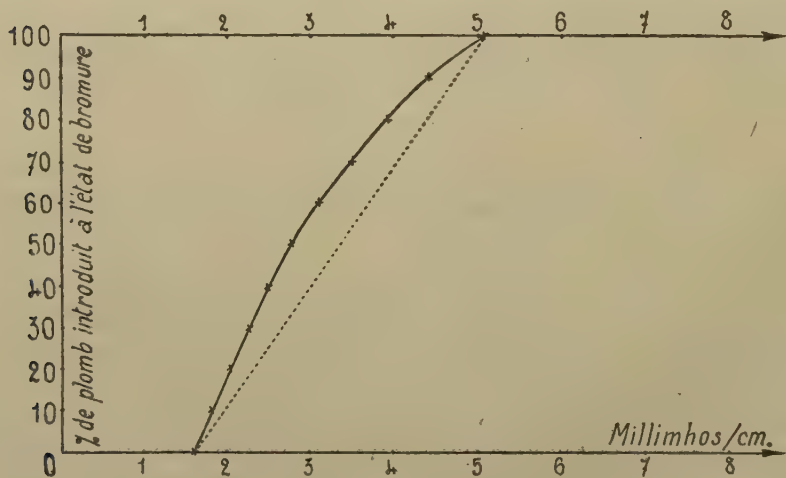


Diagramme 10.

de l'eau additionnée de 7 p. 100 d'acide acétique, pour éviter la formation de chlorure de diplombo-dioxyhydrate). Les résultats de ces mesures sont consignés dans le diagramme 9. Nous y avons porté en ordonnées

les conductibilités électriques des mélanges, mesurées en millimhos par cm., et en abscisses la proportion moléculaire de plomb introduit à l'état de chlorure. L'écart maximum entre les valeurs calculées (représentées par la droite) et trouvées est d'environ 45 p. 100 de la conductibilité de la solution d'acétate de plomb. Il est réalisé lorsque 70 p. 100 environ du plomb se trouvent à l'état de chlorure.

Nous avons observé un phénomène analogue dans les mélanges de solutions dans le même solvant (eau additionnée de 7 p. 100 d'acide acétique) de bromure et d'acétate de plomb contenant 0,02 atome-gramme de plomb par litre. Le diagramme 10, établi dans les mêmes conditions que le précédent, représente les résultats des mesures de conductibilité électrique de mélanges en toutes proportions. La différence entre les valeurs théoriques et mesurées est de 38 p. 100 environ de la conductibilité électrique de la solution d'acétate de plomb ; elle se produit lorsque environ 60 p. 100 du plomb introduit se trouvent à l'état de bromure.

Pour déduire la composition des espèces chimiques intermédiaires ainsi formées, il faudrait être certain d'opérer sur des solutions équimoléculaires des deux composants (46). Or nous savons que l'acétate de plomb présente divers états moléculaires (page 8). On ne peut donc atteindre par cette méthode la formule des complexes ; mais elle permet néanmoins d'en confirmer l'existence.

CHAPITRE III

CLASSIFICATION DES COMPLEXES ACÉTIQUES DU PLOMB ET DES COMPOSÉS QUI S'Y RAPPORTENT

Jusqu'à présent, nous avons précisé le mode d'obtention, déterminé la composition, étudié quelques propriétés de certains composés du plomb présentant une constitution complexe. Mais ces combinaisons, au nombre d'une vingtaine, se réfèrent essentiellement à deux modèles moléculaires, dont le premier nous est fourni par l'acéto-chlorure de plomb (Première partie, chapitre I) et le second par celui des acéto-bromures de plomb qui cristallise de solutions aqueuses (Première partie, chapitre III). Dans un premier paragraphe, nous allons étudier la constitution des composés du type de l'acéto-chlorure de plomb. Les composés du second type, ainsi que leur relations avec ceux du premier, feront l'objet du paragraphe 2. Enfin, la constitution de l'hydroxy-oxy-acétate de plomb, composé singulier, sera mise en évidence dans le paragraphe 3.

PARAGRAPHE I

CONSTITUTION DES COMPOSÉS DU TYPE DE L'ACÉTO-CHLORURE DE PLOMB

Parmi les moyens qui permettent d'atteindre la constitution de l'acéto-chlorure de plomb, nous avons retenu celui qui consiste à rattacher cette constitution à celle, déjà connue, de composés de formules semblables.

Nous nous sommes adressés en premier lieu à un sel décrit par WEINLAND et STROH (10) : l'acéto-perchlorate de plomb de formule :



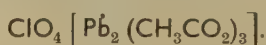
C'est un solide blanc bien cristallisé, explosant violemment par chauffage. A l'opposé de l'acéto-chlorure de plomb, il se dissout dans l'eau pure sans laisser de résidu insoluble. Comme ses solutions ne sont pas hydrolysables, des mesures de leur conductibilité électrique moléculaire permettent d'atteindre la constitution de ce sel (*). Ainsi, WEINLAND et STROH ont prouvé qu'il se formait deux ions pour deux atomes de plomb, et qu'il fallait considérer ce composé comme le perchlorate du cation complexe diplombo-triacétique :



Nous avons repris le mode de préparation de WEINLAND et STROH qui consiste à traiter 28,8 grammes d'acétate de plomb (0,06 molécule-gramme) dissous dans 30 centimètres cubes d'eau chaude, par 5,9 centimètres cubes d'acide perchlorique à 50 p. 100 (0,04 molécule-gramme), puis à laisser la solution s'évaporer. Après dessiccation dans le vide, sur chlorure de calcium, du solide obtenu nous y avons dosé :

- 1° Le plomb à l'état de sulfate ;
- 2° Les radicaux perchlorique par réduction en ions chlore sous l'action du nitrite de sodium, puis précipitation par le nitrate d'argent ;
- 3° Les radicaux acétique, d'après la méthode de HAN et CHU (page 18).

L'acéto-perchlorate que nous avons préparé contenait 1 atome-gramme de plomb, 0,506 radical-gramme perchlorique et 1,501 radical-gramme acétique pour 347 grammes de produit. Il s'agissait donc du perchlorate diplombo-triacétique anhydre (**).



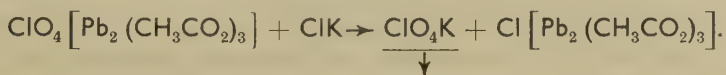
(*) Avec l'acéto-chlorure de plomb, l'hydrolyse entraîne, d'une part, la précipitation de chlorure de diplombo-dioxyhydrile $\text{Cl}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$ et, d'autre part, la libération d'une quantité correspondante d'acide acétique. Il est donc impossible de déterminer la conductibilité électrique moléculaire du sel.

(**) Résultats de l'analyse de 6 échantillons provenant de 3 préparations différentes :

	Trouvé en moyenne p. 100.	Écart maximum p. 100.	Calculé p. 100.
Plomb	59,71	0,24	59,84
Radicaux perchlo- rique	14,50	0,12	14,40
Radicaux acétique ..	25,51	0,07	25,62

En traitant une solution aqueuse concentrée de ce sel par une quantité équimoléculaire de chlorure de potassium dissous dans l'eau, nous avons constaté que la liqueur devenait immédiatement acide et que le perchlorate de potassium qui précipitait était souillé de chlorure de diplombo-dioxyhydrile $\text{Cl}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$. Par évaporation au bain-marie du liquide filtré, de l'acéto-chlorure de plomb $\text{Cl} (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2, 3/2 \text{H}_2\text{O}$ s'est cristallisé. Sa composition a été vérifiée par l'analyse. Les Röntgenogrammes de diffraction de ce produit sont rigoureusement superposables à ceux obtenus avec le sel qui cristallise des solutions d'acétate et de chlorure de plomb (diagramme 3). L'identité de ces produits est donc établie.

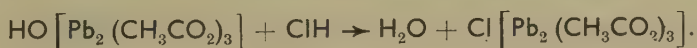
Ce nouveau mode de préparation de l'acéto-chlorure de plomb est basé sur une réaction de double décomposition par formation d'un produit insoluble, qui possède tous les caractères d'une réaction d'ions. Le cation diplombo-triacétique n'y est donc pas modifié et l'acéto-chlorure de plomb en est le chlorure :



Il existe d'autres réactions où le groupement diplombo-triacétique se conserve en passant d'un composé à un autre. C'est ce qui se produit lorsque l'on traite l'hydroxy-acétate soluble de plomb $\text{HO} (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2$, — dont l'existence a été déjà signalée dans la deuxième partie, chapitre II — par de l'acide chlorhydrique.

Nous avons préparé cet hydroxy-acétate de plomb par éthanolyse de l'acétate de plomb anhydre, suivant la méthode de PLOECHL (4). C'est un produit grisâtre dont les cristaux microscopiques ont l'aspect de tablettes hexagonales. Il est très soluble dans l'eau pure exempte de gaz carbonique, sa dissolution libérant des ions oxyhydrile. En ajoutant à cette solution une quantité équimoléculaire d'acide chlorhydrique, on observe la précipitation de chlorure de diplombo-dioxyhydrile $\text{Cl}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$. Par évaporation et refroidissement de la solution filtrée, on fait encore cristalliser de l'acéto-chlorure de plomb. Son identité avec les produits obtenus par les deux premières méthodes a été prouvée par l'analyse comme par l'examen des Röntgenogrammes de diffraction.

L'hydroxy-acétate soluble de plomb se comporte donc comme la base du cation diplombo-triacétique, que l'acide chlorhydrique neutralise :



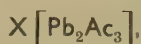
Cette réaction d'ions, comme la précédente, est naturellement accompagnée de la réaction d'hydrolyse du composé obtenu.

L'hydroxy-monochloracétate de plomb, dont les propriétés sont en tout point analogues à celles de l'hydroxy-acétate de plomb (page 43), doit être également considéré comme l'hydroxyde diplombo-trimono-chloracétique :



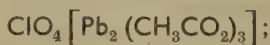
Des trois acéto-halogénures de plomb de formule générale $\text{X} (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \text{Pb}_2$, que nous avons étudiés dans la première partie de ce travail, l'acéto-chlorure est le seul qui soit isolable de ses solutions aqueuses. Pour les deux autres, l'hydrolyse est prépondérante. Il n'est donc pas surprenant qu'en remplaçant le chlorure de potassium de la première expérience par du bromure ou de l'iodure de potassium, ou l'acide chlorhydrique de la seconde par de l'acide bromhydrique ou iodhydrique, nous ne soyons pas parvenus à isoler des composés cristallisés. Mais la précipitation immédiate de bromure ou d'iodure de diplombo-dioxyhydrile lors de ces essais tend à prouver — par analogie avec le cas de l'acéto-chlorure de plomb — que les ions brome et iode, d'une part, et le cation diplombo triacétique, d'autre part, sont les constituants de ces acéto-halogénures de plomb.

En résumé, les composés qui appartiennent à ce premier type de complexes, de formule générale :



sont :

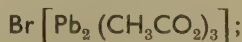
Le perchlorate diplombo-triacétique :



Le chlorure diplombo-triacétique :



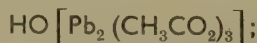
Le bromure diplombo-triacétique :



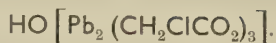
L'iodure diplombo-triacétique :



L'hydroxyde diplombo-triacétique. :



L'hydroxyde diplombo-trimonochloracétique :



On doit y rattacher également :

Le chlorure de diplombo-oxy-oxhydrile : $\text{Cl} \left[\text{Pb}_2\text{O} (\text{HO}) \right];$

Le bromure de diplombo-oxy-oxhydrile : $\text{Br} \left[\text{Pb}_2\text{O} (\text{HO}) \right];$

L'iodure de diplombo-oxy-oxhydrile : $\text{I} \left[\text{Pb}_2\text{O} (\text{HO}) \right];$

et le sulfate de diplombo-oxy-oxhydrile : $\text{SO}_4 \left[\text{Pb}_2\text{O} (\text{HO}) \right]_2.$

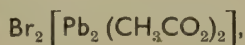
étudiés dans le chapitre IV de la troisième partie.

PARAGRAPHE II

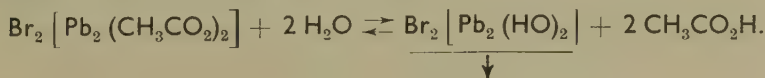
CONSTITUTION DES COMPOSÉS DU SECOND TYPE

Dans la première partie (chapitre III), nous avons isolé deux acéto-bromures de plomb dont l'un : $\text{Br} \left[\text{Pb}_2 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \right]$ appartient au premier type de complexes. La composition centésimale de l'autre s'exprime par la formule brute $\text{Br} (\text{CH}_3\text{CO}_2) \text{Pb}$. Or, ce sel présentant tous les caractères d'un complexe plus soluble dans l'eau que chacun de ses composants, sa constitution ne saurait s'exprimer par cette formule monomère.

L'hydrolyse de cet acéto-bromure de plomb conduit à la formation de l'hydroxy-bromure de plomb, de formule brute analogue Br HO Pb . Mais nous avons établi (page 76) que ce dernier composé est le bromure du cation diplombo-dioxhydrile : $\text{Br}_2 \left[\text{Pb}_2 (\text{HO})_2 \right]$. La constitution du sel s'apparentant nécessairement à celle de son produit d'hydrolyse, nous devons le considérer comme le bromure d'un cation diplombo-diacétique :



de sorte que la réaction d'hydrolyse doit s'écrire :



Nous avons d'ailleurs de nombreux exemples de semblables substitutions à l'intérieur d'ions complexes (47).

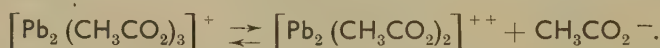
Cette formule permet de comprendre la manière dont l'éthylènediamine vient s'incorporer aux molécules complexes pour parfaire la dissimulation du plomb et donner des combinaisons stables. Dans les quatre produits cristallisés contenant de l'éthylènediamine, dont l'isolement a fait l'objet de la troisième partie (chapitre III), nous avons en effet retrouvé ce même groupement de deux atomes de plomb et de deux radicaux acétique, auquel venaient s'ajouter trois molécules d'éthylènediamine.

Pour ces composés, la dissimulation complète du plomb à l'ion sulfure exigeait un excès d'éthylènediamine (diagramme 8, page 58). Ainsi, par dissolution dans l'eau, ces combinaisons complexes se trouvent dissociées suivant une réaction d'équilibre :



un excès d'eau produisant l'hydrolyse du cation diplombo-diacétique.

La préparation du chlorure de ce cation diplombo-diacétique-triéthylènediamine à partir du chlorure du cation diplombo-triacétique $[\text{Pb}_2 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^+$ manifeste la possibilité de passage du premier type de complexes au second. Il existe un équilibre entre ces deux formes :



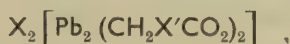
En solution très concentrée d'éthylènediamine, la formation du cation monovalent diplombo-triacétique $[\text{Pb}_2 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^+$ se trouve favorisée. La preuve en est fournie par la nature des produits d'hydrolyse qui apparaissent dans ces conditions : sels du cation monovalent diplombo-oxy-oxhydrile $[\text{Pb}_2 \text{O} (\text{HO})]^+$.

Si la solution d'éthylènediamine est moyennement concentrée (par exemple deux fois normale), les deux cations coexistent puisque le résidu d'hydrolyse qui apparaît en présence d'ions halogène est un mélange d'halogénures de diplombo-oxy-oxhydrile et de diplombodioxhydrile (page 71). La proportion du dernier composé dans ce mélange augmente avec la dilution de la solution d'éthylènediamine. On peut en déduire que la stabilité du cation diplombo-diacétique est plus grande

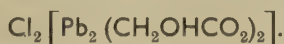
en solution diluée. Dans l'eau pure, il semble également que ce cation soit plus stable, puisque les halogénures de diplombo-dioxhydrile sont, dans ces conditions, les seuls produits d'hydrolyse des acéto-halogénures de plomb, à quelque type qu'ils appartiennent.

La tendance à former des cations du type diplombo-diacétique est également plus grande lorsqu'on remplace l'acide acétique par un acide substitué plus fort. On retrouve, en effet, ce type de complexes dans les combinaisons dérivant de l'acide monochloracétique ou de l'acide glycolique.

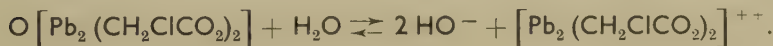
Les monohalogénacéto-halogénures et le glycolato-chlorure de plomb donnent encore par hydrolyse un halogénure de diplombo-dioxhydrile $X_2 [Pb_2 (HO)_2]$ (pages 46 et 48). Par analogie de formules et de propriétés avec l'acéto-bromure de plomb $Br (CH_3CO_2)_2 Pb$, les premiers doivent être regardés comme les halogénures diplombo-dimonohalogénacétique :



et le dernier, comme le chlorure diplombo-dihydroxyacétique :

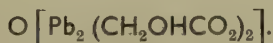


Les propriétés de l'oxy-monochloracétate de plomb de formule $O (CH_2ClCO_2)_2 Pb_2$ nous permettent également de lui attribuer une constitution complexe du même type. Ce corps, très peu soluble dans l'eau froide, l'est un peu dans l'eau chaude, et sa dissolution s'accompagne de la libération d'ions oxhydrile. Ce phénomène s'explique par la transformation de l'oxyde en hydroxyde :



En présence d'urée, la solubilité de ce composé augmente notablement et le caractère alcalin de la solution devient très net. L'urée vient donc favoriser cette réaction en formant un complexe plus stable, que nous ne sommes d'ailleurs pas parvenus à isoler de la solution.

L'oxy-glycolate de plomb de SCHULTZE (38) et FAHLBERG (39) est, par analogie, l'oxyde diplombo-dihydroxyacétique :



En résumé, si nous représentons par (Ac) un radical acétique, mono-chloracétique ou hydroxyacétique, les composés du plomb qui peuvent être ramenés à ce second type, de formule générale $X_2 [Pb_2 (Ac)_2]$, sont :

Le bromure diplombo-diacétique : $Br_2 [Pb_2 (CH_3CO_2)_2]$;

Le chlorure diplombo-dimonochloracétique :



Le bromure diplombo-dimonochloracétique :



Le chlorure diplombo-dimonobromacétique :



Le chlorure diplombo-dihydroxyacétique :



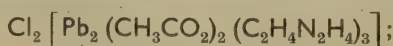
L'oxyde diplombo-dimonochloracétique :



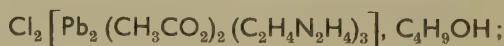
L'oxyde diplombo-dihydroxyacétique :



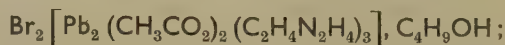
Le chlorure diplombo-diacétique-triéthylènediamine :



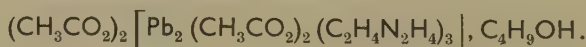
et



Le bromure diplombo-diacétique-triéthylènediamine :



Et l'acétate diplombo-diacétique-triéthylènediamine :



A ces composés, il convient de rattacher :

Le perchlorate diplombo-diacétique :

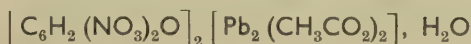


décrit par WEINLAND et STROH (10), dont les mesures de conductibilité moléculaire en solutions aqueuses confirment la formule de constitution :

Le bromate diplombo-diacétique : $(\text{BrO}_3)_2 [\text{Pb}_2 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$;

Le dithionate diplombo-diacétique : $\text{S}_2\text{O}_6 [\text{Pb}_2 (\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$;

Ainsi que le picrate diplombo-diacétique :



de WEINLAND et PAUL (12), le dernier composé ayant été également décrit par MARCHAND (48), avec quatre molécules d'eau de cristallisation.

Rappelons pour mémoire qu'il convient d'y rattacher également :

Le chlorure de diplombo-dioxyhydrile : $\text{Cl}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$;

Le bromure de diplombo-dioxyhydrile : $\text{Br}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$;

Et l'iodure de diplombo-dioxyhydrile : $\text{I}_2 [\text{Pb}_2 (\text{HO})_2]$.

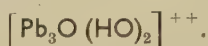
PARAGRAPHE III

CONSTITUTION DE L'HYDROXY-OXY-ACÉTATE DE PLOMB

De tous les composés acétiques du plomb décrits dans ce travail, seul l'hydroxy-oxy-acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{O}(\text{HO})_2\text{Pb}_3$ ne se classe ni dans l'une ni dans l'autre des deux séries précédentes. Certaines de ses propriétés nous ont cependant permis d'atteindre sa constitution.

Ce corps est pratiquement insoluble dans l'eau pure. Mais il se dissout en quantité notable dans une solution aqueuse d'urée en rendant celle-ci alcaline. Ce phénomène manifeste la formation d'un complexe que nous ne sommes pas parvenus à isoler.

La libération d'ions oxhydrile lors de cette dissolution est incompatible avec l'hypothèse de WEINLAND et PAUL (12) qui le considéraient comme l'acétate d'un cation triplombo-oxo-oxhydrile :



Elle ne peut être interprétée que par l'une des formules :



cette dernière nous étant suggérée par l'analogie de l'action de l'urée sur ce sel et sur l'oxyde diplombo-dimono-chloracétique.

Nous avons pu lever cette indétermination grâce à l'action de l'éthylènediamine. Une molécule de ce composé se « dissout », en effet, dans une solution aqueuse de cette base, en laissant un résidu jaune orangé d'une molécule d'oxyde de plomb anhydre PbO (page 54). Il convient donc d'admettre que le groupement PbO existe déjà à l'intérieur du cation complexe et que l'hydroxy-oxy-acétate de plomb est l'hydroxyde du cation triplombo-oxo-diacétique :



CHAPITRE IV

FORMULES DE CONSTITUTION DES COMPLEXES ACÉTIQUES DU PLOMB

Nous avons montré dans le précédent chapitre que les composés acétiques du plomb étudiés ou cités dans ce travail se rapportent essentiellement à deux catégories de complexes : sels et hydroxydes des cathions monovalents du genre diplombo-triacétique d'une part, et sels et oxydes des cathions divalents du genre diplombo-diacétique d'autre part. On peut donc rechercher deux sortes de formules pour expliquer leur constitution.

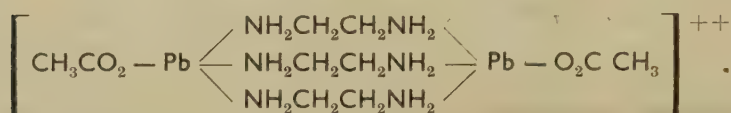
Nous nous sommes efforcés d'y parvenir — paragraphe 1 — en utilisant les conceptions de WERNER. Si les représentations qui en résultent sont satisfaisantes pour ceux de nos composés qui contiennent de l'éthylènediamine, elles apparaissent insuffisantes pour expliquer la constitution des autres.

En revanche, les représentations utilisant la nouvelle théorie électronique des liaisons inter-atomiques se sont montrées bien plus constructives. Le rappel des principes fondamentaux de cette théorie et les modalités de leurs applications aux représentations des atomes et molécules que nous aurons à utiliser feront l'objet du paragraphe 2. Dans le paragraphe 3, nous essaierons de représenter les formules de constitution des composés du plomb ne contenant pas d'éthylènediamine, en faisant appel à la symétrie tétraédrique de la couche électronique externe de l'atome de plomb. Enfin, les formules de constitution de ceux qui contiennent de l'éthylènediamine nous ont amené, dans le paragraphe 4, à envisager pour cette couche une symétrie octaédrique.

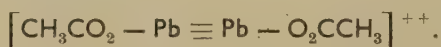
PARAGRAPHE I

FORMULES DE CONSTITUTION D'APRÈS LES CONCEPTIONS DE WERNER

On admet généralement que la coordinance du plomb est 4, celle de l'éthylènediamine 2, celle des radicaux acétique, monochloracétique et hydroxy-acétique 1. Nous en déduirons une représentation relativement simple de l'ion diplombo-diacétique-triéthylènediamine : les trois molécules d'éthylènediamine relient les deux atomes de plomb, chacun d'eux étant lié d'autre part à un radical acétique, soit :

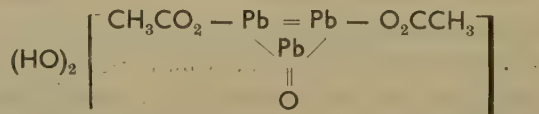


Comme il dérive du cation diplombo-diacétique, il conviendrait d'admettre pour ce dernier une représentation similaire :



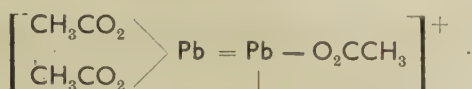
Cette triple liaison entre atomes de plomb correspondant à une saturation incomplète des covalences, le complexe serait imparfait.

L'existence de la triple liaison implique des propriétés d'addition possibles. Celles-ci se manifesteraient, par exemple, dans la constitution de l'hydroxy-oxy-acétate de plomb que l'on pourrait représenter par la formule développée :

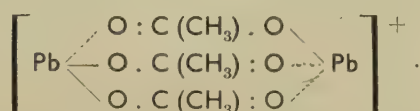


On pourrait comprendre qu'une seconde liaison disparaisse de la même façon, mais il est difficile d'expliquer le mécanisme par lequel les trois liaisons se coupent pour permettre l'interposition des trois molécules d'éthylènediamine.

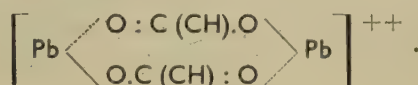
En tout cas, la représentation précédente ne peut être appliquée aux cathions du type diplombo-triacétique qui comporterait un atome de plomb non coordinativement saturé, selon la formule :



Pour lever cette difficulté, WEINLAND et ses collaborateurs (11, 12 et 13) ont proposé de considérer les radicaux du type acétique comme des « ponts » entre les deux atomes de plomb, écrivant l'ion diplombo-triacétique :



et l'ion diplombo-diacétique :



La non-saturation des quatre covalences du plomb expliquerait alors le caractère complexe imparfait de ces ions.

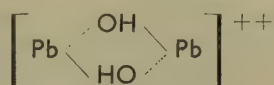
Cette représentation nous paraît arbitraire pour différentes raisons :

1° Le radical du type acétique n'y a plus la coordinance 1, mais 2 ;

2° L'ion du type diplombo-triacétique devrait être dans tous les cas plus stable que celui du type diplombo-diacétique, puisqu'un plus grand nombre de covalences du plomb s'y trouvent saturées. Or, pour les dérivés des acides monochloracétique et hydroxyacétique, nous avons montré que c'est plutôt le second qui a tendance à se former ;

3° Les radicaux acétique, qui servent de « ponts » dans ces formules, ne peuvent plus le faire dans celle du cathion diplombo-diacétique-triéthylènediamine ;

4° Le radical du type acétique ainsi placé doit représenter un lien solide entre les atomes de plomb. On ne peut alors expliquer la facilité de sa substitution par un radical oxhydrile



comme il résulte de l'hydrolyse du cation diplombo-diacétique. On n'explique pas non plus l'hydrolyse sous l'influence de l'éthylènediamine du cation diplombo-triacétique avec formation du cation diplombo-oxy-oxhyrile;

5° Enfin, ces formules ne permettent de prévoir aucune des propriétés des différents composés.

PARAGRAPHE II

GÉNÉRALITÉS SUR LA THÉORIE ÉLECTRONIQUE DES LIAISONS ENTRE ATOMES

Rappelons brièvement quelques-uns des principes posés par Ch. PRÉ-VOST (2), relativement à cette théorie :

1° Les noyaux des divers atomes neutres sont entourés d'un nombre d'électrons égal au numéro atomique. Ils sont répartis en diverses couches concentriques dont chacune peut recevoir un nombre déterminé d'électrons ;

2° Les réactions chimiques affectent la couche électronique externe ;

3° Les électrons de cette couche externe se groupent par paires (doublets) ;

4° Les liaisons chimiques (d'électrovalence comme de covalence) résultent du partage de doublets entre deux atomes ;

5° Les combinaisons chimiques se font autant que possible de manière à amener sur la couche externe de chaque atome un nombre de doublets égal à celui des sommets d'un polyèdre régulier. Elles sont d'autant plus stables qu'elles se rapprochent davantage de cette configuration ;

6° La couche électronique externe d'un atome combiné peut emprunter des électrons à la couche sous-jacente pour compléter sa symétrie ;

7° La dissimulation de l'atome métallique d'un ion complexe est d'autant plus grande que le nombre des doublets apportés par les atomes qui l'entourent est plus proche de sa coordinance la plus fréquente.

La constitution de la plupart des combinaisons chimiques peut être expliquée par la symétrie tétraédrique (4 sommets) ou octaédrique (6 sommets) des doublets de la couche externe de chaque atome. Plus rarement, il faut faire appel à la symétrie cubique (8 sommets), icosaédrique (12 sommets) ou dodécaédrique (20 sommets). Pour les atomes

légers, qui ne comportent que peu de couches électroniques, c'est presque toujours la symétrie tétraédrique que l'on rencontre.

Indiquons le schéma électronique des atomes et des molécules que nous aurons à utiliser pour représenter les combinaisons acétiques du plomb précédemment étudiées.

L'atome d'oxygène présente deux électrons K et six électrons L. Il peut capter deux électrons de l'hydrogène pour compléter sa symétrie tétraédrique. Ainsi s'explique la formule de l'eau :



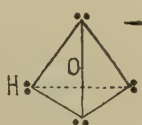
ou



de l'ion oxhydrile :



ou



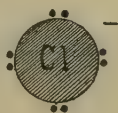
et de l'ion oxygène électrodivalent :



ou



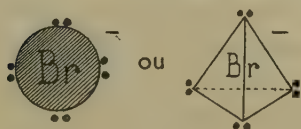
Le chlore possède trois couches électroniques : K de deux électrons, L de huit et M de sept. Il est avide d'un huitième électron pour compléter la symétrie tétraédrique de sa couche externe. L'ion chlore est donc :



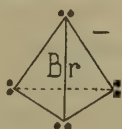
ou



Il en est de même de la partie externe de la couche N du brome et O de l'iode, les ions électromonovalents correspondants étant :



ou



ou

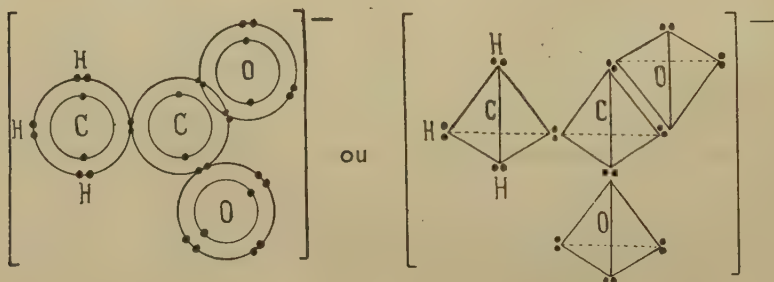


Tous ces anions tétraédriques sont très stables. Leur combinaison avec un cation pourra être interprétée par le dépôt d'un de leurs doublets dans une lacune de la couche électronique externe du métal.

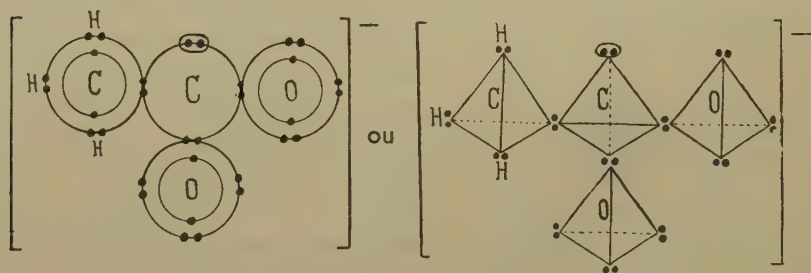
L'atome de carbone présente deux électrons K et quatre électrons L, ce qui entraîne pour le méthane une symétrie tétraédrique :



L'ion acétique répondrait, suivant la formule classique, au schéma électronique suivant :



qui, par intervention des deux électrons K de l'atome de carbone lié à l'oxygène se réarrange selon le schéma plus symétrique :



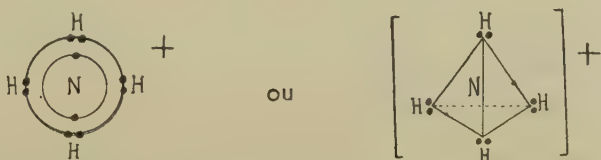
Une représentation analogue vaut pour les ions monochloracétique et hydroxyacétique. Par la suite, nous représenterons un ion de ce type par le symbole général :

Ac :

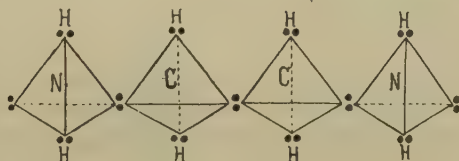
Le noyau de l'atome d'azote est entouré de sept électrons : deux sur la couche K et cinq sur la couche L. Il est capable d'en fixer trois autres pour compléter sa symétrie tétraédrique. Ainsi la molécule d'ammoniac sera :



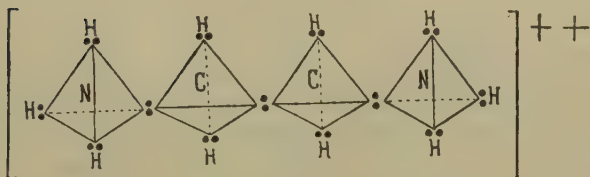
Un ion hydrogène H^+ venant se fixer sur le doublet libre forme l'ion ammonium NH_4^+ :



La molécule d'éthylènediamine et l'ion éthylènediammonium s'écriront de même :



et



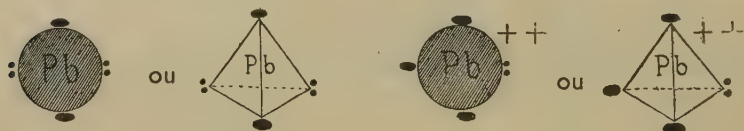
Les deux doublets situés aux extrémités de la molécule d'éthylènediamine sont également capables de venir compléter la symétrie d'un autre atome en se plaçant chacun dans une lacune de sa couche électronique externe, d'où sa coordinance 2. Nous abrégons sa formule par la suite en la remplaçant par le symbole :

: En :

Le noyau de l'atome de plomb est entouré de six couches électroniques : K de deux électrons, L de huit, M de huit, N de dix-huit, O de dix-huit et une couche externe de vingt-huit électrons, la couche P complète en comportant trente-deux. La couche O, de neuf doublets (*), ne peut présenter une symétrie polyédrique. L'hypothèse qui nous a paru la plus simple consiste à admettre qu'elle est formée d'une première sous-couche de huit doublets, de symétrie cubique, et qu'il reste deux électrons plus superficiels, capables de passer sur la couche P pour compléter sa symétrie.

On peut choisir pour la couche P différentes dispositions. Mais, pour pouvoir mettre en évidence les électrovalences 2 et 4 du plomb, il nous est apparu nécessaire de considérer que la sphère externe comporte deux doublets, les douze autres se plaçant aux sommets soit d'un icosaèdre, soit de deux octaèdres. L'existence de cette couche périphérique incomplète de quatre électrons traduit de plus une certaine analogie du plomb et du carbone.

Pour compléter sa symétrie la plus simple (tétraédrique), la couche externe du plomb a donc tendance à fixer deux doublets : nous dirons qu'elle présente deux lacunes. En ne tenant compte que de cette couche externe, l'atome de plomb et l'ion électrodivalent Pb^{++} peuvent donc se représenter par les schémas :



(où le signe  représente une lacune). Dans le cation électrotétravalent Pb^{++++} cette couche externe a complètement disparu et ne peut se reformer qu'en utilisant quatre doublets de radicaux électro-négatifs. Dans le cation électrodivalent Pb^{++} , elle est déjà amorcée et possède une plus grande tendance à se compléter. Cette remarque est bien en accord avec l'expérience puisque le nombre de composés du plomb électrotétravalent est petit par rapport à celui des composés du plomb électrodivalent.

(*) La couche N présente également neuf doublets, mais elle paraît trop éloignée de la périphérie pour pouvoir être intéressée par les combinaisons entre atomes.

PARAGRAPHE III

FORMULES DE CONSTITUTION DES COMPOSÉS DU PLOMB NE CONTENANT PAS D'ÉTHYLÈNEDIAMINE

Selon les conceptions précédentes, les molécules simples d'acétate de plomb $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$, de chlorure de plomb Cl_2Pb , de bromure de plomb Br_2Pb et d'iodure de plomb I_2Pb s'écrivent :



On peut admettre que, pour compléter la symétrie tétraédrique de la couche externe P du plomb, la lacune se comble par le doublet solitaire externe de la couche O.

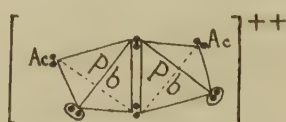
Dans ces molécules, le plomb ne peut être dissimulé puisque les atomes qui l'entourent n'apportent que deux doublets (Cf. règle 7, page 96). Les ions chlore, brome, iode et acétique peuvent donc se détacher assez facilement, en solution aqueuse, du cation électrodivalent Pb^{++} .

ION DIPLOMBO-DIACÉTIQUE. — Les ions plomb peuvent avoir tendance à compléter leur symétrie en s'associant par paires, le doublet de l'un venant se déposer dans une lacune de l'autre :



Il ne resterait plus alors que deux lacunes autour de chaque atome de plomb. Une seule peut être comblée par le doublet solitaire externe de

la couche O, ce qui ne peut suffire à rendre ce cation stable. L'intervention d'un doublet appartenant à un anion monovalent venant combler la lacune restée libre de chaque atome de plomb doit permettre d'aboutir à une configuration stable. Ainsi les composés du cation trivalent diplombo-acétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)]^{+++}$ ne peuvent exister, tandis que ceux des cations divalents diplombo-diacétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]^{++}$, diplombo-dimono-chloracétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_2]^{++}$ et diplombo-dihydroxyacétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)_2]^{++}$:

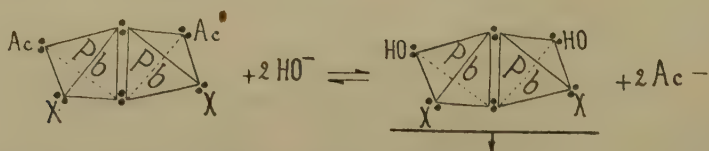


sont stable. L'existence des cations diplombo-triacétique (*) $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3]^+$, diplombo-trimono-chloracétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_2\text{ClCO}_2)_3]^+$ et diplombo-trihydroxyacétique $[\text{Pb}_2(\text{CH}_2\text{OHCO}_2)_3]^+$ n'est pas exclue.

SELS DU CATHION DIPLOMBO-DIACÉTIQUE. — Le déplacement du doublet solitaire externe de la couche O peut être considéré comme un phénomène réversible. La salification du cation tiendrait au renvoi de ce doublet dans sa couche d'origine et à son remplacement par un doublet appartenant à un anion monovalent. Ainsi les sels des cations du type diplombo-diacétique s'écriraient :



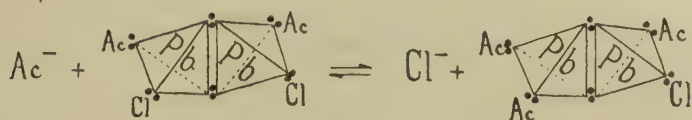
et leur hydrolyse, résultant de l'insolubilité dans l'eau des halogénures diplombo-dioxyhydrile serait due au remplacement du radical de type acétique par le radical oxyhydrile, suivant le schéma :



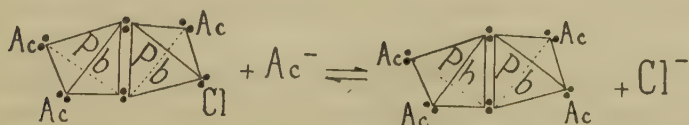
(*) Nous représenterons toujours conventionnellement le doublet provenant de la couche O par le signe ●●

SUBSTITUTIONS SUR LE RADICAL DIPLOMBO-DIACÉTIQUE. —

Les quatre positions libres de l'ion Pb_2^{++} sont équivalentes. On peut donc envisager le remplacement des radicaux acétique par des atomes d'halogène, ou inversement. Le sens des substitutions probables, fonction de la mobilité, est tel qu'un anion a d'autant plus tendance à se dégager de la molécule qu'il est plus électronégatif. Ainsi le chlore sera très facilement remplacé par l'ion acétique, et plus difficilement par l'ion monochloracétique. Le chlorure diplombo-triacétique sera donc la forme stable de l'acéto-chlorure de plomb :



et il ne se formera qu'en présence d'un excès d'acétate de plomb (dimérisé), selon la réaction :



ce qui est conforme à nos résultats (Première partie, chapitre I). Le chlorure diplombo-dimono-chloracétique :



sera, au contraire, la forme stable du monochloracéto-chlorure de plomb (Deuxième partie, chapitre III). Toutefois, la fixation d'un troisième radical monochloracétique peut avoir lieu en présence d'un excès d'ions monochloracétique : la preuve en est fournie par l'existence de l'hydroxyde diplombo-trimono-chloracétique, dont la molécule s'écrira :



L'ion brome étant moins électronégatif que l'ion chlore et l'ion iode l'étant moins encore, ils se laissent tous deux substituer moins facile-

ment par les ions acétique. Par conséquent, le bromure diplombo-diacétique :



peut cristalliser de sa solution aqueuse (Première partie, chapitre III), alors que le chlorure ne le peut pas. De même, le bromure diplombo-



triacétique ne peut être isolé qu'en solution extrêmement concentrée et en présence d'un grand excès d'acétate de plomb (Première partie, chapitre III). Une remarque analogue s'applique à l'iodure diplombo-triacétique :

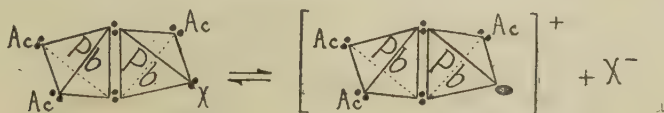


(Première partie, chapitre II).

IONISATION ET SALIFICATION DES COMPOSÉS DIPLOMBO-DIACÉTIQUE ET DIPLOMBO-TRIACÉTIQUE. — Nous avons admis (page 102) que le cation diplombo-diacétique est stable grâce à l'existence d'un doublet provenant de la couche O sur la couche externe de chaque atome de plomb. La salification nécessite le refoulement de ce doublet sur sa couche d'origine sous l'influence d'un anion. Ces deux phénomènes sont réversibles, mais le déplacement de l'équilibre en faveur du sel, déjà difficile avec l'ion brome, l'est plus encore avec l'ion iode, moins électro-négatif. Ainsi, même en solutions très concentrées (diagramme 4, page 25), l'ionisation de l'iodure diplombo-diacétique est prépondérante : le nombre de molécules neutres ne permet pas d'atteindre la concentration de saturation du sel, qu'il n'est donc pas possible de faire cristalliser.

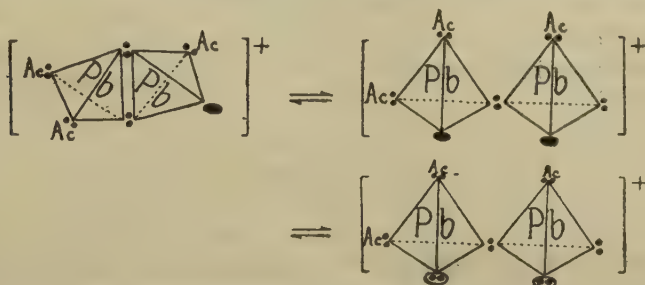
D'une manière analogue, cette tendance à l'ionisation des halogénures diplombo-triacétique rend compte des difficultés éprouvées à les faire cristalliser. Le mécanisme de l'ionisation de ces composés peut s'expliquer de la façon suivante :

1^o Un ion halogène se détache de la molécule tandis qu'une lacune apparaît sur la couche externe d'un des deux atomes de plomb.



2^o Deux hypothèses peuvent être ensuite envisagées :

- Le doublet O de cet atome vient combler cette lacune ;
- Il se produit un réarrangement du cation tendant vers une forme plus symétrique, vraisemblablement plus stable : une des liaisons entre les deux atomes de plomb se rompt, faisant apparaître une lacune sur chaque atome de plomb, puis ces deux lacunes sont comblées par les doublets O mobiles de chacun de ces deux atomes :

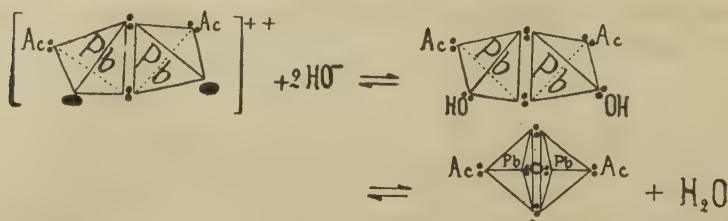


Ainsi, entre ces deux atomes de plomb ne subsiste plus qu'une simple liaison, gage de la stabilité du cation, confirmée par l'expérience (pages 16 et 31).

Quelle que soit l'hypothèse retenue, l'ion halogène doit refouler le doublet O dans sa couche d'origine pour salifier le cation diplombo-triacétique, mécanisme qui exige la mise en jeu d'une énergie plus grande que pour une salification ordinaire. Comme précédemment, il le fera d'autant moins facilement qu'il est moins électronégatif. L'isolement du composé cristallisé, déjà difficile à réaliser dans le cas du chlorure, le sera bien plus encore dans celui du bromure (page 31) ou de l'iodure (page 26).

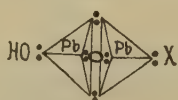
OXY-MONOCHLORACÉTATE ET OXY-HYDROXYACÉTATE DE PLOMB. — Les formules de constitution de ces composés s'apparentent à celles des composés diplombo-diacétiques. Deux ions oxyhydrile, fortement électronégatifs, viennent refouler les doublets O de chacun des deux atomes de plomb du cation diplombo-diacétique. L'hydroxyde

diplombo-diacétique ainsi formé libère progressivement (*) une molécule d'eau par molécule, en raison de la proximité des deux radicaux oxhydrile :

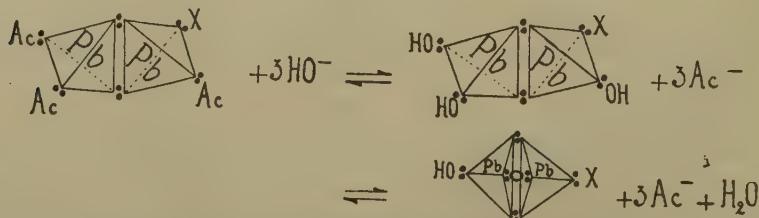


Le mécanisme inverse, qui se produit par action d'un excès d'eau chaude, explique l'alcalinité que prend alors le milieu (page 89).

HYDROXY-OXY-HALOGÉNURES DE PLOMB. — La constitution la plus probable des hydroxy-oxy-halogénures de plomb est — par analogie avec les deux composés précédents — conforme à la formule suivante, dans laquelle l'atome d'oxygène est lié aux deux atomes de plomb :

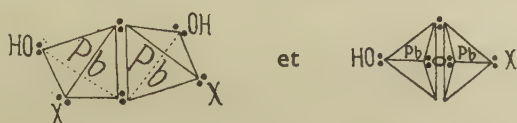


Nous avons montré (pages 70 et 71) que ces composés ne se forment qu'en hydrolysant les halogénures diplombo-triacétique en solutions extrêmement concentrées. Cette condition est en effet nécessaire pour éviter la dissociation en ions de la molécule d'halogénure diplombo-triacétique ainsi que sa transformation en celle d'halogénure diplombo-diacétique. On peut imaginer que les ions oxhydrile d'une solution très concentrée d'hydroxyde d'éthylènediammonium se substituent aux ions acétique, et que la molécule ainsi formée, instable dans un milieu plus dilué (aqueux, alcoolique ou acétonique), se transforme avec perte d'une molécule d'eau :

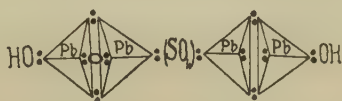


(*) Remarquons que cette explication rend compte de la lenteur de formation de ce composé insoluble.

En solution d'hydroxyde d'éthylènediammonium plus diluée, les deux formes : halogénures diplombo-triacétique et halogénures diplombo-diacétique coexistant, le produit d'hydrolyse est nécessairement un mélange d'halogénure de diplombo-dioxyhydrile et d'halogénure de diplombo-oxy-oxhydrile :



L'hydroxy-oxy-sulfate de plomb aurait une constitution analogue :

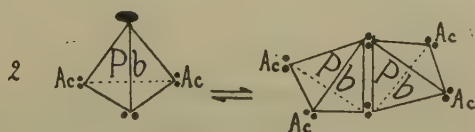


DIMÉRISATION DES MOLÉCULES D'ACÉTATE ET D'HALOGÉNURES DE PLOMB. — Par substitution d'un radical acétique à l'halogène d'un halogénure diplombo-triacétique, nous avons été amenés à admettre l'existence (page 103) de molécules d'acétate de plomb dimérisées. Ces molécules, existant également dans les solutions aqueuses d'acétate de plomb, permettraient d'expliquer les anomalies cryométriques et électroconductimétriques étudiées par BLOMBERG (3),

Nous avons représenté (page 101) la molécule simple d'acétate de plomb par le schéma :



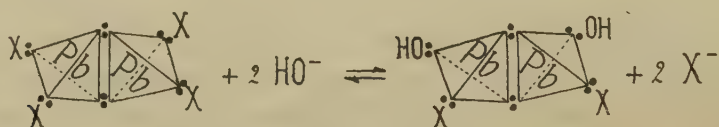
admettant que la lacune puisse être comblée par le doublet solitaire externe de la couche O. Mais on peut envisager également que, comme dans la formation de l'ion $Pb_2^{++ +}$, deux molécules d'acétate de plomb s'accollent pour compléter leur symétrie tétraédrique, suivant le schéma :



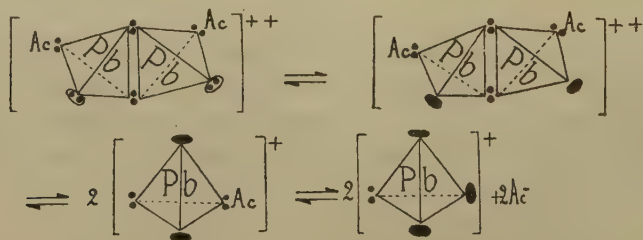
Le même phénomène peut se produire avec les halogénures de plomb bien que le caractère électronégatif des ions halogène le rende moins probable. Certaines expériences ne peuvent, en effet, s'interpréter qu'en considérant des molécules dimérisées d'halogénures de plomb. Tel est le cas de l'ammonolyse des solutions de chlorure et de bromure de plomb :

Dans une solution aqueuse à 5 p. 100 de chlorure de plomb, nous avons versé lentement de l'ammoniaque en solution normale. Il est apparu un précipité blanc, que l'analyse nous a révélé être de l'hydroxy-chlorure de plomb Cl HO Pb . L'examen des Röntgengrammes de diffraction a mis en évidence l'identité de ce produit et du chlorure de diplombo-dioxyhydrile. Nous avons vérifié de même l'identité du bromure de diplombo-dioxyhydrile et de l'hydroxy-bromure de plomb Br HO Pb , produit d'ammonolyse d'une solution aqueuse à 3 p. 100 de bromure de plomb.

Nous sommes conduits à admettre une constitution analogue de certaines de ces molécules d'halogénures de plomb et de leurs produits d'ammonolyse :

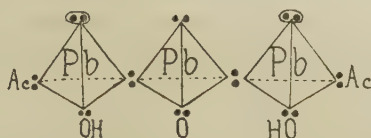


DEGRÉ DE DISSIMULATION DU PLOMB DANS LES COMPLEXES PRÉCÉDENTS. — Dans l'ion diplombo-diacétique comme dans l'ion diplombo-triacétique, le plomb ne peut être dissimulé complètement à ses réactifs analytiques habituels. En effet, le nombre de doublets apportés par les atomes qui l'entourent est inférieur à sa coordinance 4 (principe 7, page 96). Ces ions ne peuvent être que des cations complexes imparfaits, ce qui est bien conforme à nos résultats. L'équilibre qui subsiste entre les ions plomb Pb^{++} et les ions du type diplombo-diacétique $[\text{Pb}_2\text{Ac}_2]^{++}$ est représenté par le schéma :



HYDROXY-OXY-ACÉTATE DE PLOMB. — Rappelons que ce composé est le seul qui ne rentre pas dans la classification générale (Quatrième par-

tie, chapitre III). Il peut toutefois se représenter, en accord avec les considérations précédentes, par la formule :

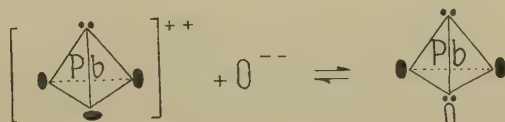


Sa formation peut être expliquée par le mécanisme suivant :

1^o L'ion plombo-acétique $[\text{PbAc}]^+$, que nous venons de considérer comme terme transitoire de la décomposition du cation diplombo-diacétique, présente deux lacunes : l'une peut être comblée par le doublet O, l'autre par un doublet appartenant à un ion oxyhydre :



2^o Un doublet appartenant à un ion oxygène divalent O^{--} peut venir se déposer dans une lacune d'un ion plomb Pb^{++} : il resterait alors deux lacunes :



3^o La molécule de formule OPb n'est pas stable à cause de ses deux lacunes : elle peut le devenir en recevant dans celles-ci deux doublets appartenant à deux molécules de formules PbAcOH : on obtiendrait alors :



réaction rendue complète grâce à l'insolubilité quasi totale de ce dernier composé.

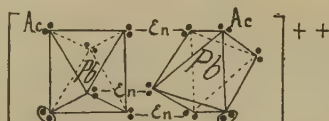
De toutes les molécules représentées jusqu'ici, celle de l'hydroxy-

oxy-acétate de plomb est la seule pour laquelle le doublet O intervient dans la couche externe. Son ionisation est donc impossible sans décomposition, ce qui pourrait être une des raisons de son insolubilité dans l'eau. En outre, ce schéma présente l'avantage de mettre en évidence le groupement OPb, libéré par l'action de l'éthylènediamine (pages 54 et 94).

PARAGRAPHE IV

FORMULES DE CONSTITUTION DES COMPOSÉS DU PLOMB CONTENANT DE L'ÉTHYLÈNEDIAMINE

En vertu des principes généraux énoncés plus haut (p. 109), la dissimulation de l'atome de plomb est obtenue lorsque les atomes qui l'entourent lui apportent quatre doublets, correspondant à sa coordinance la plus fréquente. L'ion plomb divalent Pb^{++} possédant déjà un doublet, on ne peut envisager de conserver la symétrie tétraédrique. Par suite, on est conduit à envisager une symétrie octaédrique de la couche électronique externe pour les complexes parfaits du plomb. Le cation diplombo-diacétique-triéthylènediamine se représenterait alors par le schéma :



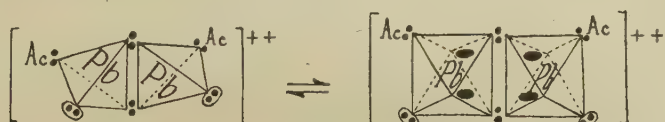
et sa salification tiendrait, comme à l'ordinaire, au remplacement des doublets O refoulés sur leur couche d'origine par des doublets appartenant à des ions halogène ou acétique. Mais la configuration octaédrique étant plus stable (*), ce renvoi serait plus difficile que pour les composés à symétrie tétraédrique. Ainsi s'expliqueraient à la fois :

- 1° La dissimulation du plomb à l'ion sulfurique ;
- 2° La stabilité du cation diplombo-diacétique-triéthylènediamine même en solutions très diluées, en présence d'un excès d'éthylènediamine ;
- 3° Les difficultés que nous avons rencontrées pour isoler les sels diplombo-diacétique-triéthylènediamine (Cf. salification des composés diplombo-diacétique, page 104).

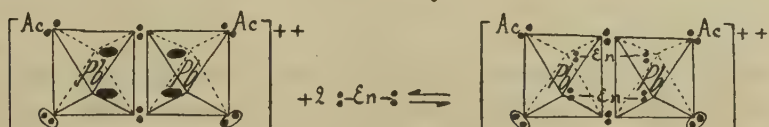
(*) A cause du grand diamètre de la couche externe.

Nous avons imaginé le mécanisme suivant pour rendre compte de la formation du cation diplombo-diacétique-triéthylènediamine à partir du cation diplombo-diacétique :

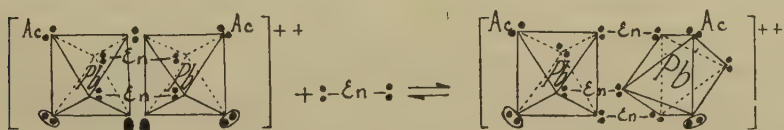
1° La symétrie octaédrique fait apparaître deux lacunes sur chaque atome de plomb :



2° Les doublets terminaux de deux molécules d'éthylènediamine viennent se déposer dans ces lacunes, formant deux « ponts » éthylènediamine :



3° Cette dernière forme est instable, les longues molécules d'éthylènediamine tendant à écarter les deux atomes de plomb. Chacun de ceux-ci, en se séparant, laisse apparaître une nouvelle lacune, comblée par les électrons terminaux d'une troisième molécule d'éthylènediamine :



Ces phénomènes seraient réversibles, puisqu'il faut un excès d'éthylènediamine pour dissimuler complètement le plomb à l'ion sulfurique.

CONCLUSIONS

Les principaux résultats du présent travail sur les combinaisons acétiques du plomb peuvent être résumés de la manière suivante :

1^o Nous avons recherché les conditions d'isolement de l'acéto-chlorure de plomb. Nous en avons précisé la formule, qui diffère de celles proposées antérieurement. Nous en avons ensuite étudié quelques propriétés (stabilité de l'hydrate, hydrolyse, action de l'acide acétique pur, solubilité) et montré que cette combinaison n'est pas complètement dissociée par dissolution dans l'eau.

2^o Nous avons établi l'existence en solution aqueuse d'un acéto-iodure de plomb. Très facilement hydrolysable en formant de l'hydroxy-iodure de plomb, il est impossible de le faire cristalliser en milieu aqueux. Nous avons réussi à mettre au point une méthode de préparation d'un composé dont nous avons établi la formule.

3^o Par analogie avec ce qui précède, nous avons recherché l'existence d'acéto-bromures de plomb. Nous sommes parvenus à en isoler deux. L'un cristallise — dans des conditions que nous avons précisées — de solutions aqueuses d'acétate et de bromure de plomb, tandis que l'autre se prépare d'une manière analogue au précédent acéto-iodure de plomb. Nous avons montré que l'hydrolyse de ces deux acéto-bromures de plomb conduit au même hydroxy-bromure de plomb.

4^o Nous avons précisé la préparation et la formule du monochloracétate de plomb, qui n'avait été décrit sommairement qu'une seule fois. L'étude de son hydrolyse nous a conduits à isoler un glycolato-chlorure de plomb, sel déjà préparé par une autre méthode. Nous avons ensuite comparé quelques propriétés de l'acétate et du monochloracétate de plomb.

5° L'ammonolyse des solutions de monochloracétate de plomb nous a permis d'isoler deux nouvelles espèces chimiques :

- a. Un oxy-monochloracétate de plomb, peu soluble dans l'eau ;
- b. Un hydroxy-monochloracétate de plomb très soluble dans l'eau.

6° Nous avons montré de quelle manière l'étude entreprise à propos des combinaisons de l'acétate de plomb pouvait se généraliser au cas du monochloracétate de plomb. Ainsi, nous avons isolé un monochloracéto-chlorure de plomb. D'autre part, par action du bromure de plomb sur le monochloracétate de plomb, nous avons obtenu un mélange de monochloracéto-bromure et de monobromacéto-chlorure de plomb.

7° Nous avons été amenés à regarder les composés précédents comme des complexes dissociables. Nous avons cherché à y parfaire la dissimulation du plomb et nous y sommes parvenus grâce à l'action de l'éthylènediamine. Le plomb, qui n'était dissimulé qu'aux ions chlore et oxydrique, le devient en présence de cette base à l'ion sulfurique.

8° Nous avons montré que les complexes ainsi formés ne sont stables qu'en présence d'un excès d'éthylènediamine.

9° Nous nous sommes efforcés d'isoler ces complexes à la fois extrêmement solubles dans les solutions d'éthylènediamine et très hydrolysables. Nous avons mis au point des méthodes de préparation de quatre nouvelles espèces chimiques dérivant de l'acétate de plomb et contenant de l'éthylènediamine.

10° En étudiant l'action de l'éthylènediamine en solution concentrée sur les acéto-halogénures de plomb, nous avons réussi à caractériser trois hydroxy-oxy-halogénures de plomb, produits d'hydrolyse d'un type nouveau. A cette série de composés, nous avons rattaché un hydroxy-oxy-sulfate de plomb.

11° Nous avons recherché la constitution des produits d'hydrolyse en solution aqueuse des acéto-halogénures, monochloracéto-halogénures et du glycolato-chlorure de plomb. Nous avons montré l'identité de ces composés avec les précipités obtenus par double décomposition entre les halogénures de sodium et le perchlorate de diplombo-dioxydrique, ce qui nous a amenés à considérer ces hydroxy-halogénures de plomb comme des sels de diplombo-dioxydrique.

12° Nous avons confirmé l'existence en solution de complexes halogéno-acétiques du plomb par des mesures d'électroconductibilité de solutions d'acétate de plomb et de chlorure ou de bromure de plomb.

13° Nous avons établi la constitution de l'acéto-chlorure de plomb en le préparant par double décomposition à partir du perchlorate diplombo-triacétique d'une part, et par neutralisation de l'hydroxyde diplombo-triacétique d'autre part.

14° Dix-sept combinaisons acétiques du plomb étudiées au cours de ce travail et les sept produits d'hydrolyse qui en dérivent se réfèrent à deux modèles moléculaires : celui des sels diplombo-triacétiques et celui des sels diplombo-diacétiques.

15° Nous avons établi la constitution de l'hydroxy-oxy-acétate de plomb qui, parmi les composés étudiés, est le seul qui n'entre pas dans la classification précédente.

16° Enfin, nous avons tenté une représentation électronique des formules de constitution de ces divers composés.

BIBLIOGRAPHIE

1. WERNER. — Neuere Auschaunungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.
2. PRÉVOST. — Bul. Soc. France 1935, p. 1119.
3. BLOMBERG. — Zeitsch. Electrochemie 1915, t. 21, p. 438.
4. PLOECHL. — Berichte 1880, t. 13, p. 1647.
5. CARIUS. — Ann. Chem. (Liebig's) 1863, t. 125, p. 87.
6. TOMASSI. — Ann. chimie physique 1872, t. 25, p. 168 ; Bul. Soc. France, t. 17, p. 337.
7. WHITE. — American Chem. Journal 1904, t. 31, p. 1.
8. WHITE. — American Chem. Journal 1906, t. 35, p. 217.
9. WEINLAND. — Zeitsch. Angew. Chemie 1921, t. 34, p. 354.
10. WEINLAND et STROH. — Berichte 1922, t. 55, p. 2219.
11. WEINLAND et STROH. — Berichte 1922, t. 55, p. 2706.
12. WEINLAND et PAUL. — Zeitsch. Anorg. Ch. 1923, t. 129, p. 243.
13. WEINLAND et BAIER. — Berichte 1924, t. 57, p. 1508.
14. GUNZEL et EILLARCUS. — Zeitsch. Angew. Ch. 1925, t. 38, p. 929.
15. GRILLOT. — C. R. Académie Sciences 1934, t. 199, p. 1049.
16. DEMASSIEUX. — C. R. Académie Sciences 1933, t. 196, p. 1683.
17. COLANI. — Bul. Soc. France 1935, p. 545.
18. HAN et CHU. — Ind. Eng. Chem. (anal. ed.) 1932, t. 3, p. 379.
19. SANDVED. — J. Chemical Soc. (London) 1929, p. 337.
20. GRILLOT. — C. R. Académie Sciences 1939, t. 208, p. 910.
21. GRILLOT. — C. R. Académie Sciences 1935, t. 200, p. 2177.
22. BATEMAN et HOEL. — J. Am. Chem. Soc. 1914, t. 36, p. 2517.
23. GRILLOT. — C. R. Académie Sciences 1938, t. 207, p. 996.
24. WAHL. — Bul. Soc. France (4^e série), t. 43 (1928), p. 1279.
25. ENGEL. — Bul. Soc. France (2), t. 44, p. 425.
26. DUNDON et HENDERSON, J. Am. Ch. Soc. 1922, t. 44, p. 1196.
27. PAYEN. — Ann. Chem. (Liebig's) 1857, t. 25, p. 25.

28. PAYEN. — Ann. Chimie et Physique (2), 1837, t. 66, p. 46.
 29. PAYEN. — Ann. Chimie et Physique (4), 1866, t. 8, p. 303.
 30. LOEVE. — J. Prack. Chemie (1), 1858, t. 98, p. 283.
 31. ROCHLEDER. — Jahr. über die Forts. der Chem. 1858, p. 283.
 32. GIBSON et MATHEWS. — J. Chem. Soc. (London) 1928, p. 296.
 33. JACKSON. — J. Franklin Inst. 1914, t. 178, p. 492.
 34. DUBRISAY et SAINT-MAXEN. — C. R. Académie Sciences 1936, t. 203, p. 584.
 35. DUBRISAY et SAINT-MAXEN. — C. R. Académie Sciences 1937, t. 206, p. 325.
 36. DUBRISAY et SAINT-MAXEN. — Bul. Soc. France 1940, t. 7, p. 393.
 37. BOURGEOIS. — Bul. Soc. France (2), 1887, t. 47, p. 81.
 38. SCHULZE. — Jahr. über die Forts. der Chem. 1862, p. 284.
 39. FAHLBERG. — J. für prack. Chem. (2^e série), t. 7, p. 238.
 40. GARZAROLLI et THURNBACH. — Ann. Chem. (Liebig's) 1881, t. 210, p. 70.
 41. SCHAFFNER. — Ann. Chem. (Liebig's) 1844, t. 51, p. 175.
 42. LUDEKING. — Am. Chem. J. 1891, t. 13, p. 120.
 43. MARIGNAC. — Gmeling-Kraut, t. 6, Aufl. III, p. 250.
 44. KARAOGLANOV. — Zeitsch. anorg. allg. Chem. 1931, t. 196, p. 384.
 45. KARAOGLANOV et SAGORTCHEW. — Zeitsch. anorg. allg. Chem. 1932, t. 207, p. 129.
 46. P. JOB. — C. R. Académie Sciences 1925, t. 180, p. 928.
 47. P. JOB. — Traité de Chimie Générale de P. Pascal, t. 10, p. 648.
 48. MARCHAND. — Ann. chem. 1844, t. 52, p. 347.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

MOMENT ÉLECTRIQUE ET CONSTITUTION MOLÉCULAIRE

Vu et approuvé :

Paris, le 15 février 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MONTEL

Vu

et Permis d'imprimer :

**Le Recteur de l'Académie
de Paris,**

Gilbert GIDEL

1906
1907
1908
1909
1910
1911
1912
1913
1914
1915
1916
1917
1918
1919
1920
1921
1922
1923
1924
1925
1926
1927
1928
1929
1930
1931
1932
1933
1934
1935
1936
1937
1938
1939
1940
1941
1942
1943
1944
1945
1946
1947
1948
1949
1950
1951
1952
1953
1954
1955
1956
1957
1958
1959
1960
1961
1962
1963
1964
1965
1966
1967
1968
1969
1970
1971
1972
1973
1974
1975
1976
1977
1978
1979
1980
1981
1982
1983
1984
1985
1986
1987
1988
1989
1990
1991
1992
1993
1994
1995
1996
1997
1998
1999
2000
2001
2002
2003
2004
2005
2006
2007
2008
2009
2010
2011
2012
2013
2014
2015
2016
2017
2018
2019
2020
2021
2022
2023
2024
2025
2026
2027
2028
2029
2030
2031
2032
2033
2034
2035
2036
2037
2038
2039
2040
2041
2042
2043
2044
2045
2046
2047
2048
2049
2050
2051
2052
2053
2054
2055
2056
2057
2058
2059
2060
2061
2062
2063
2064
2065
2066
2067
2068
2069
2070
2071
2072
2073
2074
2075
2076
2077
2078
2079
2080
2081
2082
2083
2084
2085
2086
2087
2088
2089
2090
2091
2092
2093
2094
2095
2096
2097
2098
2099
2100

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES

Edmond CRILLOT

9623-3-43
Imp. CRÉTÉ
Corbeil (S-et-O.)
